ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

100. BAND, 5. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1932 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Juli 1932

Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

H. Freundlich, *F. Rogowski* und *K. Söllner*, Über die Wirkung der Ultraschallwellen auf thixotrope Gele. (Vorläufige Mitteilung.) (Eingegangen am 3. 6. 32.)

Karl Schwarz, Die Überführungszahl des Goldes im Goldamalgam. (Eingegangen am 6. 6. 32.)

E. Angelescu und *V. D. Popescu*, Erwiderung auf die Bemerkungen von Herrn E. Abel. (Eingegangen am 14. 4. 32.)

Ernst Cohen und *I. W. A. van Hengel*, Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie. XVI. Fällungsreaktion I. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 13. 6. 32.)

Ernst Cohen und *I. W. A. van Hengel*, Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie. XVII. Fällungsreaktion II. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 13. 6. 32.)

W. J. Müller und *W. Machu*, Zur Kritik der Versuche, die Entfernung von Schichten auf Eisen optisch nachzuweisen. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 13. 6. 32.)

L. Tronstad, Bemerkungen zu der vorangehenden Arbeit von W. J. Müller und W. Machu. (Eingegangen am 13. 6. 32.)

W. J. Müller und *W. Machu*, Schlusswort zu der Diskussion mit Herrn L. Tronstad. (Eingegangen am 13. 6. 32.)

James W. McBain und *M. E. Laing McBain*, Die Grundannahmen und Gleichungen der Elektrokinetik. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 13. 5. 32.)

Hermann Passauer, Die katalytische Wirkung des Wasserdampfes bei der Verbrennung von Kohlenoxyd. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 5. 32.)

Axel Lannung, Die Löslichkeit der Alkalihalogenide in Aceton. (Mit 3 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 11. 6. 32.)

Axel Lannung, Der Einfluss von Wasser und Alkoholen auf die Löslichkeit von Salzen in Aceton. (Mit 3 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 11. 6. 32.)

Beiträge zur Kenntnis der Alkaliarsenite. I.

Von

Radu Cernatescu und Adrian Mayer.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 3. 32.)

Bei der Neutralisation der alkalischen Hydroxyde (*Na*, *K*) mit arseniger Säure bilden sich Meta-arsenite $Me'AsO_2$. Die Leitfähigkeit und die Gefrierpunktserniedrigung bei Gemischen von $NaOH$ und arseniger Säure stimmen mit denen überein, die bei dem dargestellten Salz erhalten wurden. Die kryoskopischen Messungen zeigen, dass das dargestellte *K*-Salz ein Dimeta-arsenit ist. Die Hydrolysekonstanten von *Na*- und *K*-meta-arsenit sind von der Grössenordnung 10^{-5} und die Dissoziationskonstante der arsenigen Säure $9 \cdot 10^{-10}$. Die Ostwaldschen Gleichungen $\lambda_{1024} - \lambda_{32} \sim 10$ und $10^2 \frac{\Delta L}{L} \sim 3$ bestätigen diese Schlussfolgerungen.

Arsentrioxyd reagiert in wässerigen Lösungen als eine sehr schwache Säure. Nach den Bestimmungen von Wood[1]) ist die Dissoziationskonstante der arsenigen Säure $6 \cdot 10^{-10}$, eine Zahl, die mit der von Kolthoff[2]) colorimetrisch gefundenen $(6 \cdot 10^{-10})$ übereinstimmt und dem Wert $2{\cdot}1 \cdot 10^{-10}$ von v. Zawidzki[3]) naheliegt.

Ob sie sich als einwertige Säure, meta-arsenige Säure $HAsO_2$, ortho-arsenige Säure mit einem einzigen ionisierbaren *H*-Atom $H.H_2AsO_3$ oder als zweiwertige dimeta-arsenige Säure $H_2As_2O_4$ verhält, kann man nicht mit Sicherheit sagen. Es scheint aber sicher, dass sie bei der Neutralisation mit alkalischen Hydroxyden einwertig ist. Es gibt Salze, die den Meta-arseniten und den dreifach Metall-ortho-arseniten entsprechen. Bei den alkalischen Metallen kennt man Verbindungen der Formel $Me'AsO_2$, Me'_3AsO_3, aber bei der Neutralisation der alkalischen Hydroxyde mit wässeriger arseniger Säure scheinen sich nur die Salze einer einwertigen Säure zu bilden, wie die Studien von P. Walden[4]), v. Zawidzki[5]), Miolati und Mascetti[6]) ergeben, und wie wir auch festgestellt haben. Die Neutralisationswärme führt zum gleichen Ergebnis.

---

[1]) Durch Löslichkeitsmethode: Wood, J. chem. Soc. London **93**, 411. 1908.
[2]) Kolthoff, Gebrauch der Farbenindicatoren, 2. Aufl., S. 163. 1923. [3]) v. Zawidzki, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 1434. 1903. [4]) P. Walden, Z. physikal. Ch. **2**, 51. 1888.
[5]) v. Zawidzki, loc. cit. [6]) Miolati und Mascetti, Gazz. (3) **1**, 124. 1901.

P. Walden hält das in Lösung gebildete Salz für alkalisches Meta-arsenit, v. Zawidzki nimmt die Existenz des Salzes $Na.H_2AsO_3$ an.

Wir glauben, dass sich bei der Neutralisierung der alkalischen Hydroxyde mit arseniger Säure nicht dieses letzte Salz, sondern das Meta-arsenit bildet. Dieses hätte aber nach P. Walden[1]) die doppelte Formel $Na_2As_2O_4$, die der dimeta-arsenigen Säure entspricht, wie aus der Basizitätsbestimmung mittels der Leitfähigkeit folgt. Diese Annahme ist durch die Tatsache bestätigt, dass die arsenige Säure komplexe Verbindungen bildet, wie Auerbach[2]) in seiner Studie über die Verteilung der arsenigen Säure zwischen Amylalkohol und Wasser von alkalischen Hydroxyden gezeigt hat.

Man kennt Salze, die der dimeta-arsenigen Säure entsprechen, wie $KHAs_2O_4$, das von Pasteur[3]) durch die Einwirkung von Alkohol auf Meta-arsenitlösungen gewonnen wurde. Die Lösungen von Arsenit fallen mit vielen Metallen als Ortho-arsenite, z. B. Ag_3AsO_3 aus; da nach Walden die arsenige Säure wie meta-arsenige Säure reagiert, so wären die Ortho-arsenite in Wirklichkeit basische Salze der Formel $Me'AsO_2.Me_2'O$.

Alle Schlüsse auf die Zusammensetzung der Arsenite haben als Ausgangspunkt die Lösungen vom Gemisch aus Hydroxyd und Säure. Die Salze wurden zwar isoliert, aber nicht physikalisch-chemisch auf Leitfähigkeit, Gefrierpunktserniedrigung usw. untersucht. Anderseits hat man die Existenz verschiedener Verbindungen in Zweifel gestellt, auch die der meta- und ortho-Alkaliarsenite. Es ist sehr wahrscheinlich, dass viele Verbindungen, in welchen sich das Verhältnis zwischen Arsen und Metall von einer zu der anderen ändert, keine eigene festgestellte Individualität haben, sondern Gemische von Arseniten mit Metalloxyden sind, so wie der Niederschlag aus Borsäure und alkalischen Boraten mit vielen schweren Metallen, bei denen das Metalloxyd ein kleines Löslichkeitsprodukt hat.

Ausser dem sauren Kalium-dimeta-arsenit von Pasteur, welches nach Auerbach[4]) der dimeta-arsenigen Säure entspräche, existiert auch das neutrale Salz $K_2As_2O_4$, ebenfalls von Pasteur erhalten, aber nur in Form eines Öls, welches nach der Analyse die Formel $KAsO_2$ hat, das aber Stavenhagen[5]) als ein Gemisch betrachtet, das veränderliche Menge von CO_2 und Wasser enthält.

[1]) P. Walden, loc. cit. [2]) Auerbach, Z. anorg. Ch. **37**, 362. 1903. [3]) Siehe Auerbach, loc. cit. [4]) Auerbach, loc. cit. [5]) Stavenhagen, J. pr. Ch. **51**, 6. 1859.

Das Ortho-arsenit K_3AsO_3 wurde von STAVENHAGEN[1]) durch längeres Erhitzen am Rückflusskühler von As_2O_3 mit KOH und nachheriges Behandeln mit Alkohol erhalten; in derselben Weise erhält man auch das Natriumsalz[2]). Das Natrium-meta-arsenit wurde von BLOXAM[3]) aus As_2O_3 und Na_2CO_3 ausgeschieden; man kann es auch durch mehrwöchiges Schütteln von 1 Mol As_2O_3 mit 2 Mol $NaOH$ darstellen, was aber STAVENHAGEN[4]) nicht gelang. E. SCHEMJAKIN[5]) beschreibt das Salz $(AsO_2)_3Na_2H_2$, das aus 24·8 g Na_2CO_3, 106·9 g As_2O_3 und 52 g Wasser beim Kochen erhalten wurde.

Ausser dem Pyroarsenit $K_4(Na_4)As_2O_5$ und $K_2As_4O_7$, erhalten auf verschiedenem Wege von PASTEUR, STAVENHAGEN, BLOXAM[6]) und REICHARD[7]), sind auch andere Verbindungen beschrieben, wie $Na_4As_6O_{11}$ oder $2Na_2O.3As_2O_3$. Dieses wurde von BLOXAM[8]) durch Eindampfen einer Lösung von 3 Mol As_2O_3 und 2 Mol Na_2CO_3 erhalten, konnte aber von STAVENHAGEN[9]) nicht isoliert werden. Ebenso wurde auch die Existenz des Kaliumsalzes von STAVENHAGEN nicht bestätigt.

Das Salz der Zusammensetzung $Na_{10}As_4O_{11}.26H_2O$ oder $5Na_2O.2As_2O_3.2H_2O$, das man durch Schütteln während mehrerer Wochen von As_2O_3 mit $NaOH$-Überschuss bei 25° erhält, betrachtet SCHREINEMAKERS[10]) als ein Hydrat des Salzes $Na_4As_2O_5.2Na_3AsO_3$ mit 26 Mol Wasser. Beim Behandeln mit Wasser zersetzt es sich; es entsteht Pyroarsenit.

Wir haben auf die Untersuchung der beschriebenen Verbindungen verzichtet und uns auf die Untersuchung von Leitfähigkeiten und Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen von Meta- und Ortho-arseniten beschränkt, in Vergleichung mit den Gemischen von alkalischer Hydroxyd und arseniger Säure, wenn die Verhältnisse der Gemische denen der Salze entsprechen. Zunächst wurden die Bedingungen der Arsenitbildung festgestellt. Es gelang die Isolierung des Kalium-dimeta-arsenits als festes Salz, das PASTEUR nach einer anderen Methode[11]) in Form eines Öls darstellte und nach der Analyse als $KAsO_2$ auffasste, während STAVENHAGEN es als ein Gemisch betrachtete.

---

[1]) STAVENHAGEN, loc. cit. [2]) SCHREINEMAKERS, Rec. Trav. chim. **39**, 427. 1920. [3]) BLOXAM, J. chem. Soc. London **15**, 281. 1862. [4]) STAVENHAGEN, J. pr. Ch. (2) **51**, 10. 1895. [5]) E. SCHEMJAKIN, Chem. Ztrblt. **1929**, II, 2654 bis 2655. [6]) BLOXAM, J. chem. Soc. London **15**, 281. 1862. J. pr. Ch. **87**, 115. 1862. [7]) REICHARD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 1019. 1894. [8]) BLOXAM, loc. cit. [9]) STAVENHAGEN, loc. cit. [10]) SCHREINEMAKERS, Chem. Weekbl. **14**, 262. 1917. [11]) Man stellt zuerst das Salz $K_4As_6O_{11}.3H_2O$ durch längeres Kochen von As_2O_3 mit Überschuss von K_2CO_3 dar. Es scheidet sich $K_2As_4O_7.2H_2O$ aus, das man

Wir haben ferner das Natrium-meta-arsenit $NaAsO_2$ nach einer bekannten, von uns aber modifizierten Methode, und das Kalium-ortho-arsenit nach STAVENHAGEN dargestellt. An diesen Salzen haben wir die Leitfähigkeit und die Gefrierpunktserniedrigung bestimmt, und schliessen aus den Resultaten, dass sich bei der Neutralisation der alkalischen Hydroxyde mit arseniger Säure einfache Arsenite $Me'AsO_2$ bilden. Aus der Untersuchung der Hydrolyse von Kalium-meta-arsenit schliessen wir, dass bei Neutralisation nicht, wie WALDEN annahm, $K_2As_2O_4$, sondern $KAsO_2$ entsteht. Die WALDENsche Formel wird dem Körper erteilt, der unter gleichen Bedingungen wie das einfache Salz $NaAsO_2$ entsteht.

Die einmal gebildeten AsO_2'- und As_2O_4''-Ionen sind beständig, die Lösungen der Meta- und Di-arsenite zeigen keine wahrnehmbare Änderung der elektrischen Leitfähigkeit mit der Zeit und wandeln sich nicht um.

Die Arsenite sind unbeständig, werden leicht oxydiert und carbonatiert. Beim Stehen in verstopften Flaschen, auch nach längerer Zeit, zeigen ihre Lösungen keine elektrische Leitfähigkeitsveränderung. Doch zeigt sich in der elektrolytischen Zelle bei Gegenwart von platiniertem Platin eine kleine Veränderung der Leitfähigkeit, die bei Zunahme der Verdünnung deutlicher wird. Sie ist vielleicht auf teilweise Oxydation der Arsenite durch den in Platin okkludierten Sauerstoff und vielleicht auch auf die Einwirkung der Kohlensäure zurückzuführen.

Die angewandten Substanzen.

Arsentrioxyd, chemisch rein, wurde durch Lösen in Salzsäure in der Wärme, Filtrieren und Auskristallisieren in der Kälte gereinigt; nach Absaugen, Auswaschen mit Wasser und Trocknen wurde mehrere Male resublimiert.

Natrium- und Kaliumhydroxyd waren „Merck“ pastillenförmig.

Das Wasser für alkalische Laugen und alle Leitfähigkeitsmessungen hatte die Leitfähigkeit zwischen $0{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$ und $1{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$; diese wurde für jede Reihe von Versuchen bestimmt. Um die Kohlensäure zu vertreiben, wurde während 3 Stunden mit Kalilauge, Schwefelsäure, Natronkalk und geschmolzenem Calciumchlorid gereinigte Luft durchgeleitet; von Zeit zu Zeit wurde die Leitfähigkeit untersucht.

filtriert. Das Filtrat scheidet nach Einengung eine kristallinische Masse aus; diese wäre das Salz $K_4As_6O_{11} . 3H_2O$, das STAVENHAGEN nicht erhalten hat. Dieses Salz wird mit einer Lösung von K_2CO_3 gekocht; es entwickelt sich CO_2 und die zurückgebliebene Masse wird mit Alkohol behandelt. Es entsteht ein Öl, das nach PASTEUR die Zusammensetzung $KAsO_2$ hat.

Alle Bestimmungen wurden bei 25° ausgeführt. Die Leitfähigkeiten wurden nach der gewöhnlichen Methode gemessen.

Kalium-ortho-arsenit K_3AsO_3.

Das Salz wurde nach STAVENHAGEN durch Erhitzen am Rückflusskühler von 1 Mol As_2O_3 und 3 Mol alkoholischer KOH dargestellt. Hierauf wurde der grösste Teil Alkohol abdestilliert und aus dem Rückstand schieden sich nach wiederholter Behandlung mit absolutem Alkohol Kristalle aus.

Die jodometrische Arsenbestimmung ergab $\begin{cases} 31{\cdot}20\,\% \\ 30{\cdot}91\,\% \end{cases}$ (theoretisch 31·19 %).

Leitfähigkeit des Kalium-ortho-arsenits.

Nr.	Konz. in Äquivalent $\frac{AsO_3K_3}{3}$	X	λ
1	0·4418	0·028805	64·52
2	0·2209	0·015331	69·41
3	0·2008	0·014267	71·03
4	0·1104	0·008020	72·62
5	0·02209	0·0016428	74·37
6	0·01104	0·008556	77·47
7	0·002209	0·001581	78·7

Kalium-dimeta-arsenit.

Nach mehreren Versuchen haben wir den folgenden Arbeitsweg als den besten gewählt.

Zu einer konzentrierten Lösung von 1 Äquiv. (56 g) Kaliumhydroxyd in Wasser fügt man unter Kühlung allmählich 1 Äquiv. $\left(100\text{ g } \frac{As_2O_3}{3}\right)$ Arsentrioxyd. Dies muss so schnell wie möglich unter Schütteln stattfinden und jeweilig die Flasche verstopft werden. Man saugt rasch an der Pumpe ab, wenn möglich unter Ausschluss von Luft, und versetzt das Filtrat mit Alkohol in einem Scheidetrichter. Nach gutem Schütteln gibt man noch etwas Alkohol zu, um im Trichter nicht zu viel Luft zu lassen, und dann lässt man stehen, wobei die Schichten sich trennen. Man lässt die untere unter Alkohol ausfliessen, wiederholt mehreremal diese Operation, bis die Flüssigkeit klebrig wird, bringt sie in eine Kristallisierschale oder in einen Erlenmeyer unter absoluten Alkohol und rührt mit einem Glasstab; falls die Flüssigkeit nach einiger Zeit nicht Kristalle ausscheidet, erneuert man den Alkohol. Es scheidet sich eine kristallinische Masse ab, die man mit dem Glasstab zerdrückt und mehreremal mit 90% igem Alkohol wäscht, um Spuren von Kaliumhydroxyd zu entfernen.

Das gut gewaschene Salz wird schnell abgesaugt, auf Filter mit Äther behandelt und in Wasserstoff bei 40° bis 50° getrocknet. Man lässt im Vakuum einige Stunden stehen. Das Salz wird in verstopften paraffinierten Flaschen aufbewahrt. Bei der Analyse wurde das Arsen jodometrisch und das Kalium, nach dem Ausfällen von Arsen als Silberarsenit, als Chlorid bestimmt.

Es ergab sich $K = 26{\cdot}4\%$ (ber. 26·77%). *As* aus sieben Bestimmungen zu 51·2% (ber. 51·32%). Das Salz besteht aus kleinen, gut ausgebildeten, weissen Kristallen, ist sehr leicht löslich in Wasser und hygroskopisch. Beim Stehen an der Luft zieht es rasch Kohlensäure an. Nach den Gefrierpunktsbestimmungen hat es die Zusammensetzung $K_2As_2O_4$.

In der folgenden Tabelle sind angegeben: Die Konzentrationen C in Äquiv./Liter $\left(\frac{K_2As_2O_4}{2}\right)$, die für Wasser korrigierten spezifischen Leitfähigkeiten X und die äquivalenten Leitfähigkeiten λ.

Die Leitfähigkeit von Kalium-dimeta-arsenit bei 25°.

C	X	λ
0·1563	0·01086	69·49
0·1030	0·007393	71·77
0·04664	0·003548	76·07
0·03379	0·002613	77·32
0·02332	0·001853	79·46
0·01887	0·001518	80·45
0·01690	0·0013646	80·76
0·01374	0·0011155	81·18
0·01348	0·001090	80·85
0·01166	0·0009509	81·47
0·01018	0·0008370	82·12
0·009811	0·0008068	82·23
0·008448	0·0007077	83·76
0·00687	0·0005789	84·27
0·0049055	0·0004178	85·17
0·002453	0·0002177	88·76
0·0021121	0·0001887	89·34
0·0005280	0·0004988	94·46
0·0002640	0·00002465	93·37

Natrium-meta-arsenit $NaAsO_2$.

Es wurde wie Kalium-dimeta-arsenit dargestellt, verhält sich ähnlich wie das Kalium-dimeta-arsenit gegen Wasser und Kohlensäure, hat dasselbe Aussehen und ist sehr leicht löslich in Wasser. Die äquivalente Leitfähigkeit des Natrium-meta-arsenits ist etwas kleiner, als die von Kalium-dimeta-arsenit bei grosser Konzentration, und wird höher mit der Verdünnung.

Die Leitfähigkeit von Natrium-meta-arsenit bei 25°.

C	X	λ
0·2099	0·013451	64·05
0·10497	0·007413	70·62
0·1005	0·007192	71·5
0·05248	0·003999	76·20
0·02624	0·002134	81·32
0·01312	0·0011299	86·11
0·0065605	0·0005907	90·04
0·003280	0·00031039	94·62

Neutralisation der arsenigen Säure mit Alkalihydroxyd.

Es wurde je eine konzentrierte Lösung von Hydroxyd und Säure hergestellt, von diesen wurden bestimmte Mengen mit Wasser verdünnt und gemischt. Die Temperatur wurde kontrolliert; die Wasserleitfähigkeit ist abgezogen.

Neutralisation der arsenigen Säure mit wechselnden Mengen Kaliumhydroxyd.

Bestimmung	Konzentration der Säure	Konzentration des Hydroxyds	Verhältnis KOH : Säure	X Spezifische Leitfähigkeit	λ Äquivalente Leitfähigkeit im Verhältnis 1 : 1
1	0·012805	0·001275	—	0·0002210	—
2	0·012805	0·003550	—	0·0004026	—
3	0·012805	0·006354	—	0·0006996	—
4	0·012805	0·007100	—	0·0007684	—
5	0·012805	0·009941	—	0·0010785	Mittelwert
6	0·012805	0·01273	1	0·001408 0·0014054	110·00 109·80 } 109·9
7	0·012805	0·01775	—	0·0025907	—
8	0·012805	0·02130	—	0·003458	—
9	0·012805	0·02545	2	0·004512	—
10	0·012805	0·02840	—	0·005150	—
11	0·012805	0·03195	—	0·006023	—
12	0·012805	0·03576	—	0·007004	—
13	0·012805	0·04615	—	0·009492	—

Neutralisation des Kaliumhydroxyds mit wechselnden Mengen arseniger Säure.

Bestimmung	Konzentration der KOH	Konz. d. arsenigen Säure	Verhältnis KOH : Säure	X	λ
1	0·01018	0·001971	—	0·002280	—
2	0·01018	0·002628	—	0·002204	—
3	0·01018	0·003285	—	0·002055	—
4	0·01018	0·004106	—	0·001964	—
5	0·01018	0·005092	2	0·001831	—
6	0·01018	0·005585	—	0·001735	—
7	0·01018	0·00657	—	0·001595	—
8	0·01018	0·007555	—	0·001455	—
9	0·01018	0·008212	—	0·001350	—
10	0·01018	0·009198	—	0·001216	—
11	0·01018	0·009855	—	0·001141	Mittelwert
12	0·01018	0·01018	1	0·001122 0·0011279	110·21 110·79 } 110·5
13	0·01018	0·0115	—	0·0010956	—
14	0·01018	0·01314	—	0·001076	—
15	0·01018	0·02036	1 : 2	0·0010665	—

Neutralisation der arsenigen Säure mit wechselnden Mengen Kaliumhydroxyd.

Bestimmung	Konzentration der Säure	Konzentration des Hydroxyds	Verhältnis *KOH*: Säure	*X*	λ
1	0'01007	0'005035	—	0'0005584	—
2	0'01007	0'007553	—	0'0008153	—
3	0'01007	0'008927	—	0'0009761	—
4	0'01007	0'01007	1	0'0011157	110'80
5	0'01007	0'01194	—	0'0015625	—
6	0'01007	0'01343	—	0'001902	—
7	0'01007	0'01678	—	0'002738	—
8	0'01007	0'02014	2	0'003584	—
9	0'01007	0'02357	—	0'004431	—
10	0'01007	0'02678	—	0'005248	—
11	0'01007	0'03019	3	0'006073	—
12	0'01007	0'03357	—	0'006908	—
13	0'01007	0'3678	—	0'007718	—

Neutralisation des Kaliumhydroxyds mit wechselnden Mengen arseniger Säure.

Bestimmung	Konzentration der *KOH*	Konzentration der Säure	Verhältnis *KOH* : Säure	*X*	λ
1	0'01018	0'00222	—	0'0022192	—
2	0'01018	0'003397	—	0'0021037	—
3	0'01018	0'003774	—	0'0020254	—
4	0'01018	0'00509	1 : 2	0'0018253	—
5	0'01018	0.00666	—	0'0015082	—
6	0'01018	0'00888	—	0'0012669	—
7	0'01018	0'01018	1	0'0011216	110'17
8	0'01018	0'01221	—	0'0010834	—
9	0'01018	0'015063	—	0'0010834	—
10	0'01018	0'020357	—	0'0010628	—

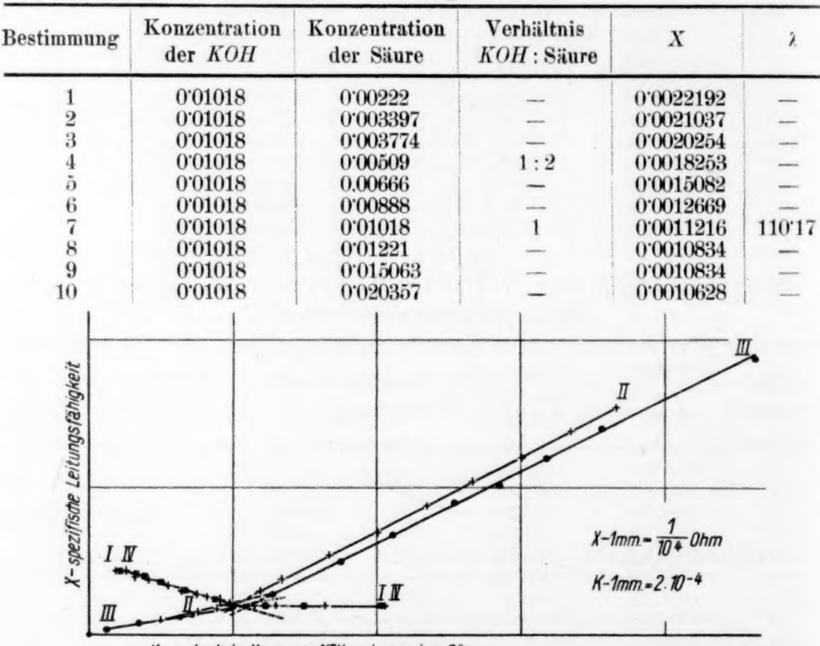


Fig. 1. *I* Neutralisation des *KOH*, Konz. 0'01018, mit arseniger Säure Konz. 0'001971 bis 0'020367. *II* Neutralisation der arsenigen Säure, Konz. 0'01007, mit *KOH* Konz. 0'005035 bis 0'03678. *III* Neutralisation der arsenigen Säure, Konz. 0'0128, mit *KOH* Konz. 0'001275 bis 0 04615. *IV* Neutralisation des *KOH*, Konz. 0'01018, mit arseniger Säure Konz. 0'00222 bis 0'020357.

Neutralisation der arsenigen Säure mit wechselnden Mengen Natriumhydroxyd.

Bestimmung	Konzentration der *NaOH*	Konzentration der Säure	Verhältnis *NaOH*: Säure	*X*	λ
1	0·004161	0·0082944	—	0·0003561	—
2	0·005548	0·0082944	—	0·0004670	—
3	0·006241	0·0082944	—	0·0005287	—
4	0·006935	0·0082944	—	0·0005811	—
5	0·007628	0·0082944	—	0·0006532	—
6	0·008044	0·0082944	—	0·0007002	—
7	0·008294	0·0082944	1	0·0007386	**89·04**
8	0·008599	0·0082944	—	0·0007738	—
9	0·009436	0·0082944	—	0·0009343	—
10	0·009986	0·0082944	—	0·0010507	—
11	0·01109	0·0082944	—	0·0013095	—

Neutralisation der arsenigen Säure mit wechselnden Mengen Natriumhydroxyd.

Bestimmung	Konzentration der Säure	Konzentration des *NaOH*	Verhältnis *NaOH*: Säure	*X*	λ	
1	0·01562	0·005529	—	0·0004656		—
2	0·01562	0·009677	—	0·0007957		—
3	0·01562	0·01244	—	0·0010097		Mittelwert
4	0·01562	0·01562	1	0·0013134 0·0013120	84·08 83·93	84
5	0·01562	0·01797	—	0·001821		—
6	0·01562	0·022118	—	0·002660		—
7	0·01562	0·03124	2	0·004696		—
8	0·01562	0·038707	—	0·006362		—
9	0·01562	0·04686	—	0·008126		—
10	0·01562	0·05467	—	0·009820		—

Neutralisation des Natriumhydroxyds mit wechselnden Mengen arseniger Säure.

Bestimmung	Konzentration des *NaOH*	Konzentration der Säure	Verhältnis *NaOH*: Säure	*X*	λ
1	0·08304	0·003879		0·001305	—
2	0·08304	0·005172	—	0·001120	—
3	0·08304	0·006465	—	0·0009339	—
4	0·08304	0·008054	—	0·0007514	—
5	0·08304	0·008294	1	0·0007394	89·14
6	0·08304	0·01293	—	0·0006894	—
7	0·08304	0·01611	1 : 2	0·0006841	—

Neutralisation der arsenigen Säure mit wechselnden Mengen Natriumhydroxyd.

Bestimmung	Konzentration der Säure	Konzentration des *NaOH*	Verhältnis *NaOH*: Säure	X	λ
1	0·008054	0·004152	—	0·0003583	—
2	0·008054	0·006912	—	0·0005923	—
3	0·008054	0·008304	—	0·0007483	—
4	0·008054	0·01106	—	0·0013345	—
5	0·008054	0·01382	—	0·001969	—
6	0·008054	0·01666	—	0·002597	—
7	0·008054	0·019376	—	0·003242	—
8	0·008054	0·02371	—	0·004498	—

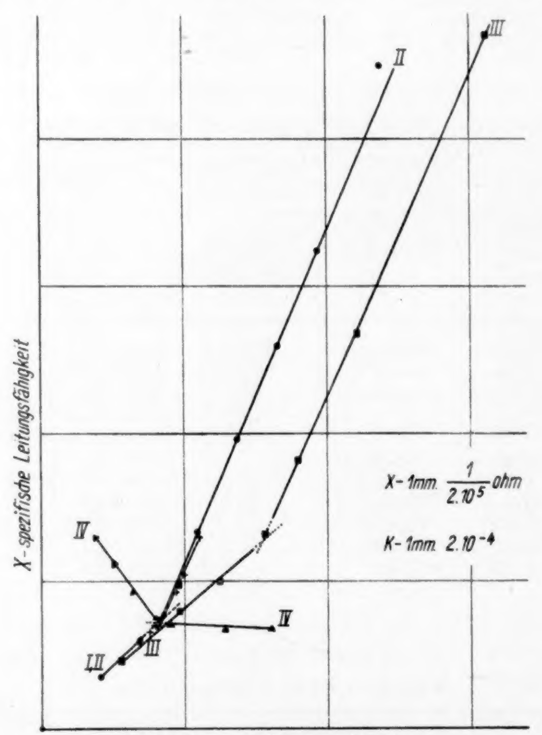


Fig. 2.

I Neutralisation der arsenigen Säure, Konz. 0·0082944, mit *NaOH* Konz. 0·004161 bis 0·01109. *II* Neutralisation der arsenigen Säure, Konz. 0·008054, mit *NaOH* Konz. 0·004152 bis 0·02371. *III* Neutralisation der arsenigen Säure, Konz. 0·01562, mit *NaOH* Konz. 0·005529 bis 0·03124. *IV* Neutralisation des *NaOH*, Konz. 0·008304, mit arseniger Säure Konz. 0·003879 bis 0·01611.

Aus den Diagrammen sieht man, dass in den Punkten, wo einem Mol Base ein Atom Arsen entspricht, die Leitfähigkeitskurven eine rasche Variation zeigen, indem man für andere Verhältnisse zwischen Säure und Base fast gerade Linien erhält. Die arsenige Säure wirkt in Lösung als einwertige Säure.

Die Leitfähigkeiten der Lösungen in den Schnittpunkten stimmen mit denen der Lösungen des dargestellten Salzes $NaAsO_2$ innerhalb der experimentalen Fehler überein. Wir haben ferner die Leitfähigkeiten bei einer grossen Anzahl von Gemischen, die dem Salz $NaAsO_2$ entsprechen, gemessen.

Einige von den erhaltenen Ergebnissen sind in der folgenden Tabelle gegeben. Die λ-Werte fallen auf die bei $NaAsO_2$ erhaltene Kurve. Es bildet sich bei der Neutralisation der arsenigen Säure mit Natriumhydroxyd das Meta-arsenit.

Leitfähigkeit des Natrium-meta-arsenits, das aus arseniger Säure und Natriumhydroxyd entsteht.

Nr.	Konzentration	X	λ
1	0·01562	0·0013134	84·08
	0·01562	0·0013120	83·93
2	0·008294	0·0007394	89·14
3	0·007810	0·0006912	88·50
4	0·003905	0·0003644	93·32
5	0·0019525	0·0001904	97·52

Die Leitfähigkeiten des von uns dargestellten Kalium-ortho-arsenits weichen dagegen ab von denen der Lösungen von Gemischen aus

Leitfähigkeit des Gemisches von arseniger Säure und Kaliumhydroxyd in den dem K_3AsO_3 entsprechenden Verhältnissen.

Nr.	Konz. in Äquivalent $\frac{K_3AsO_3}{3}$	X	λ
1	0·21106	0·037582	178·05
2	0·1495	0·027313	183·06
3	0·1104	0·020623	186·80
4	0·07788	0·014855	190·72
5	0·074595	0·01423	190·76
6	0·05595	0·010837	193·70
7	0·03894	0·007649	196·43
8	0·03021	0·006073	201·02
9	0·01947	0·003912	200·93
10	0·009736	0·001973	202·68
11	0·004868	0·0009896	203·29

Kaliumhydroxyd und arseniger Säure im Verhältnis des K_3AsO_3, wie die vorstehende Tabelle zeigt. Bei der Neutralisation der arsenigen Säure mit Kaliumhydroxyd bildet sich nicht ortho-Arsenit.

Leitfähigkeit des Kalium-meta-arsenits, gebildet aus äquivalenten Mengen arseniger Säure und Kaliumhydroxyd.

Nr.	Konzentration	X	λ
1	0·01846	0·001995	108·08
2	0·01280	0·001408	110·00
	0·01280	0·001405	109·80
3	0·01018	0·001122	110·21
	0·01018	0·0011279	110·79
	0·01018	0·0011216	110·17
	0·01018	0·0011228	110·20
4	0·01007	0·0011157	100·8
5	0·008295	0·0009260	111·64
6	0·004615	0·0005366	116·06
7	0·002307	0·0002759	119·59
8	0·002080	0·0002496	120·00
9	0·0011535	0·0001404	121·7

Bei der Neutralisation des Kaliumhydroxyds mit arseniger Säure, in 1 Äquiv. Base zu 1 Atom Arsen, bildet sich Kalium-meta-arsenit $KAsO_2$. Dieses Salz haben wir nicht isoliert, seine Existenz in Lösung aber wird durch die rasche Änderung der Leitfähigkeitskurve bewiesen. Das ergibt sich auch aus den Grenzleitfähigkeiten der Natrium- und Kaliumsalze. Diese konnten erst nach Bestimmung der Hydrolyse berechnet werden, und so wurden die Hydrolysekonstanten der alkalischen Meta-arsenite und die Dissoziationskonstante der arsenigen Säure nach der Relation:

$$K_{\text{Säure}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{Hydrolyse}}}$$

bestimmt.

Um die reellen Werte der Leitfähigkeiten der Meta-arsenitlösungen zu finden, haben wir die Hydrolyse durch Zusetzen eines grossen Überschusses arseniger Säure unterdrückt. Mit den auf diese Weise erhaltenen λ-Werten berechnen wir nach der Formel:

$$X = \frac{\lambda - \lambda_r}{\lambda_{NaOH} - \lambda_r}$$ [1]

den Dissoziationsgrad, wo λ die unkorrigierte äquivalente Leitfähigkeit bei der Konzentration c, λ_r die äquivalente Leitfähigkeit bei Salz-

[1] Bredig, Z. physikal. Ch. **13**, 191, 289. 1894.

lösungen von derselben Konzentration, aber mit Überschuss arseniger Säure, und λ_{NaOH} die Grenzleitfähigkeit des Natriumhydroxyds bedeutet. Die Lösungen enthielten eine bestimmte Menge Salz und wechselnde, immer grössere Mengen arseniger Säure. Als spezifische und äquivalente reelle Leitfähigkeiten wurde der Mittelwert der Zahlen in dem Punkte genommen, wo das Zufügen von Säure „im Überschuss" keine weitere Variation der Leitfähigkeit bewirkte.

Aus der Neutralisationskurve des Natriumhydroxyds mit arseniger Säure sieht man, dass der dem Säureüberschuss entsprechende Zweig allmählich sinkt; die Variation ist aber klein, was in λ_r und in der Hydrolysenkonstante erhebliche Fehler verursacht.

Da das Natrium-meta-arsenit sich beim Mischen äquivalenter Mengen arseniger Säure und Natriumhydroxyd bildet, zogen wir vor, berechnete Mischungen von Säure- und Hydroxydlösungen herzustellen.

Die Lösungen, deren Leitfähigkeit als reell betrachtet wurde, gaben keine rosa Färbung mit Phenolphthalein.

Konzentration $NaAsO_2$	λ	λ_r	X
0·01562	84·0	79·30	0·0288
0·01018	86·38	80·84	0·0342
0·008294	89·14	82·30	0·0426
0·004161	92·00	84·49	0·0474

Für λ_{NaOH} haben wir den Wert 242·9 genommen (192 für OH und 50·9 für Na[1]), $t = 25°$).

Hydrolysenkonstante des Natrium-meta-arsenits.

Konzentration $NaAsO_2$	X	$K_h = \frac{CX^2}{I - X}$
0·01562	0·0288	$1·33 \cdot 10^{-5}$
0·01018	0·0342	$1·23 \cdot 10^{-5}$
0·008294	0·0426	$1·57 \cdot 10^{-5}$
0·004161	0·0474	$0·98 \cdot 10^{-5}$
		Mittelwert: $1·28 \cdot 10^{-5}$

Setzt man bei 25° $K_{H_2O} = 10^{-14}$, so wird die Dissoziationskonstante der arsenigen Säure ungefähr:

$$K_a = \frac{K_{H_2O}}{K_h} = \frac{10^{-14}}{1·28 \cdot 10^{-5}} = 7·8 \cdot 10^{-10}.$$

[1]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. I, 622. 1927.

Wir haben ferner die Formel $\lambda_\infty = K\eta^{1/3} + \lambda$ auf die betreffs der Hydrolyse korrigierten Werte der äquivalenten Leitfähigkeiten angewendet.

Elimination von K zwischen zwei Werten von η und λ ergibt:

$$\lambda_\infty = \lambda_2 + \frac{\lambda_\infty - \lambda_1}{\eta_1^{1/3}} \cdot \eta_2^{1/3}. \tag{a}$$

In folgender Tabelle sind die Werte von η, $\eta^{1/3}$, λ_r und λ_∞ gegeben.

Nr.	η	$\eta^{1/3}$	λ_r	λ_∞
1	0·01562	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-1}$	79·3	(93·88)
2	0·004161	$1{\cdot}61 \cdot 10^{-1}$	84·49	(93·88)
3	0·008294	$2{\cdot}02 \cdot 10^{-1}$	82·30	94·07
4	0·01018	$2{\cdot}17 \cdot 10^{-1}$	80·84	93·49

Die Zahlen der Reihen 1 und 2 haben wir zur Berechnung von λ_∞ nach der Formel (a) benutzt.

Setzt man $\lambda_\infty = 93{\cdot}88$, so ergibt sich $K = 58{\cdot}3$. Mit diesem Wert und mit den Konzentrationen aus Reihe 3 und 4 haben wir gerechnet. Der Mittelwert für λ_∞ ist **93·81**.

In derselben Weise wurden die reellen Werte der äquivalenten Leitfähigkeiten beim Kalium-meta-arsenit (Gemisch von Kaliumhydroxyd und arseniger Säure, dem Salz entsprechend) gefunden. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen gegeben, λ_{KOH} ist die Grenzleitfähigkeit des Kaliumhydroxyds bei 25° ($OH = 192$, $K = 74{\cdot}5$[1]), d. h. $\lambda_{KOH} = 266{\cdot}5$).

Relle Leitfähigkeiten, Grad und Konstante der Hydrolyse beim Kalium-meta-arsenit.

Konzentration $KAsO_2$	λ	λ_r	$X = \frac{\lambda - \lambda_r}{\lambda_{KOH} - \lambda_r}$	K_h
0·01018	110·3	105·31	0·0310	$1{\cdot}01 \cdot 10^{-5}$
0·008295	111·64	106·05	0·0348	$1{\cdot}04 \cdot 10^{-5}$
0·00208	120·0	110·00	0·0639	$0{\cdot}90 \cdot 10^{-5}$
			Mittelwert:	$0{\cdot}98 \cdot 10^{-5}$

Es ergibt sich für arsenige Säure $K_a = \frac{10^{-14}}{0{\cdot}98 \cdot 10^{-5}} = 10 \cdot 10^{-10}$. Der Mittelwert der Dissoziationskonstante der arsenigen Säure, abgeleitet aus der Hydrolyse von Natrium- und Kalium-meta-arsenit, ist dann $8{\cdot}9 \cdot 10^{-10}$.

---

[1]) Landolt-Börnstein, loc. cit.

Grenzleitfähigkeit der Kalium-meta-arsenitlösungen.

Nr.	η	$\eta^{1/3}$	λ_v	λ_∞
1	0·01018	0·217	105·31	116·9
2	0·008295	0·2024	106·05	(116·8)
3	0·00208	0·1277	110·00	(116·8)

Beim Berechnen von λ_∞ haben wir die Resultate aus den Reihen 2 und 3 benutzt. Der Wert $K = 53·3$ ergibt $\lambda_\infty = 116·9$ aus den Werten der ersten Reihe. Mittelwert: $\lambda_\infty = 116·85$. Die Differenz zwischen den Grenzleitfähigkeitswerten bei äquivalenten Lösungen von Säure und Kaliumhydroxyd einerseits und Natrium-meta-arsenit andererseits gibt $116·85 - 93·81 = 23·04$. Dies muss der Differenz der Beweglichkeiten von *K*- und *Na*-Ionen gleich sein, welche 23·6 beträgt. Beide Zahlen liegen also sehr nahe. Bei Neutralisation von Kaliumhydroxyd mit arseniger Säure entsteht also Kalium-meta-arsenit ($KAsO_2$), gleich wie $NaAsO_2$.

P. Walden hat die Leitfähigkeiten bei Gemischen von arseniger Säure und Natriumhydroxyd[1]) von $^1/_{32}$ bis $^1/_{1024}$ gemessen. Aus der Basizitätsregel zieht Walden den Schluss, dass die arsenige Säure sich in Lösung als dimeta-arsenige Säure gleich wie die Dimeta-borsäure verhält und wahrscheinlich die Zusammensetzung

$$\begin{array}{c} As-OH \\ O \quad\; O \\ As-OH \end{array}$$

hat.

Die Konstante *C* dieser Regel ist aber (bei 25°) nie genau gleich 10, sondern schwankt um mehrere Einheiten. Für Natrium-meta-arsenit hat man nach Walden $\Delta = 17$, wie bei Salzen aus einbasischen Säuren mit erdalkalischen Metallen, z. B. Magnesiumformiat $\Delta = 17·2$ [2]) oder bei Salzen aus zweibasischen Säuren mit alkalischen Metallen, z. B. Natriumpyrotartrat $\Delta = 16$[3]). Wir haben nun die Ostwaldsche Gleichung auf die betreffs der Hydrolyse korrigierten Leitfähigkeiten angewendet, ebenso wie v. Zawidzki[4]), der mit Lösungen von Natriumhydroxyd und arseniger Säure arbeitete, und den Schluss gezogen hat, dass in arseniger Säure und Arseniten nur 1 Atom Arsen existiert, und dass arsenige Säure als einbasische Säure wirkt. Seine Werte von λ_{korr} und λ_{limit} sind aber etwas verschieden von unseren. Die folgende Tabelle enthält die berechneten äquivalenten Leitfähigkeiten

---

[1]) P. Walden, Z. physikal. Ch. **1**, 529. 1887. [2]) P. Walden, loc. cit.
[3]) P. Walden, loc. cit. [4]) v. Zawidzki, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 1436. 1903.

für Konzentrationen von $^1/_{32}$ bis $^1/_{1024}$, unter Anwendung der Formel in $\eta^{1/3}$ und des Wertes 93·81 für λ_∞. Daneben geben wir die von v. Zawidzki gefundenen Zahlen.

Konzentration		$\eta^{1/3}$	λ		$10^2 \frac{\Delta l}{l}$		λ_∞ Zawidzki
$\frac{1}{v}$	η		C. M.	Z.[1]	C. M.	Z.	
$^1/_{32}$	0·03125	0·315	75·45	73·03	5·02	4·37	87·91
$^1/_{64}$	0·015625	0·25	79·24	76·22	3·78	2·86	87·91
$^1/_{128}$	0·007812	0·1984	82·24	78·40	2·90	3·46	87·59
$^1/_{256}$	0·003906	0·1575	84·63	81·11	2·23	5·75	87·48
$^1/_{512}$	0·001953	0·125	86·52	85·78	1·74	5·70	(90·04)
$^1/_{1024}$	0·0009765	0·09921	88·03	90·67			(96·38)
				Mittelwert: 3·13			

Der von uns für $10^2 \frac{\Delta l}{l}$ (3·13) gefundene Mittelwert und die Differenz 85·3−68·7 = 12·58 vertragen sich mit der einfachen Formel $NaAsO_2$. Die für $10^2 \frac{\Delta l}{l}$ von v. Zawidzki gegebenen Zahlen (Spalte Z.) sind grösser als 3 und Δ ist gleich 17·64, was die Hypothese von P. Walden bestätigen würde: Wir meinen aber, dass bei den Versuchen von v. Zawidzki die Hydrolyse des Arsenits nicht genug zurückgedrängt wurde, da sich die Lösungen $^1/_{32}$ und $^1/_{64}$ stark rot mit Phenolphthalein färbten, $^1/_{128}$ und $^1/_{256}$ aber etwas schwächer. Nur bei den letzten zwei Konzentrationen, wo der Säureüberschuss gross genug war, gab die Lösung kaum eine schwache rosa Farbe mit Phenolphthalein.

Bei allen diesen Bestimmungen von v. Zawidzki war die Konzentration der arsenigen Säure $^1/_{32}$ norm.; bei uns wurde immer grosser Säureüberschuss genommen, so dass Phenolphthaleinfärbung ausblieb. Da bei v. Zawidzki für verschiedene Konzentrationen (Ausnahme für $^1/_{1024}$) der Wert von λ kleiner als bei uns gefunden wurde, sind wir der Meinung, dass auch λ_{limit} bei v. Zawidzki (87·9) einen kleineren Wert als bei uns (93·8) haben sollte. Der Schluss, dass in der arsenigen Säure nur ein As-Atom existiert, und dass sie als monobasische Säure wirkt, erscheint demnach richtig, so wie auch Miolati und Mascetti[2])

[1]) λ wurde von Siemens-Einheiten in reziproke Ohm umgerechnet. [2]) Miolati und Mascetti, Gazz. (3) **1**, 124. 1901.

in ihrer Arbeit über die Neutralisation der arsenigen Säure mit Natriumhydroxyd behaupten.

v. ZAWIDZKI nimmt an, dass sich das Salz $NaAsO_2$ oder das Salz NaH_2AsO_3 bildet, indem die Säure nach folgendem Schema dissoziiert wird:

$$H_3AsO_3 \rightleftarrows H_2AsO_3' + H^{\bullet}.$$

Diese Hypothese konnte genügen, solange das Natrium-meta-arsenit nicht isoliert und seine Leitfähigkeit nicht gemessen war. Nach unseren Messungen stimmen die Leitfähigkeit von Lösungen des Salzes $NaAsO_2$ und der entsprechenden Gemische überein. Dieses Resultat ist nur dann mit der Hypothese der Bildung von $H_2'AsO_3$ in Lösung verträglich, wenn man annimmt, dass AsO_2' in Lösung sich momentan in $H_2'AsO_3$ umwandelt:

$$AsO_2' + H_2O \rightleftarrows H_2'AsO_3.$$

Das aber erscheint uns nicht richtig. Wenn ferner bei der Neutralisation der arsenigen Säure mit KOH im Verhältnis 1 Atom Arsen zu 1 Mol KOH das KH_2AsO_3 entstehen würde, sollte man erwarten, dass sich mit 3 Mol KOH, K_3AsO_3 bilde. Wir haben aber gesehen, dass dieses nicht vorkommt.

Es könnte ein Gleichgewicht zwischen den Ionen AsO_2', $H_2'AsO_3$ und AsO_3''' bestehen; dann wäre erklärlich, warum aus Lösungen von alkalischen Meta-arseniten durch manche schwere Metalle Ortho-arsenite ausgefällt werden, wie z. B. Ag_3AsO_3. Darüber können wir noch nichts sagen, bevor unsere Untersuchungen abgeschlossen sind.

Für Gemische von arseniger Säure und Kaliumhydroxyd erhalten wir die Resultate der folgenden Tabelle.

Konzentration		$\eta^{1/3}$	λ_{korr}	$10^2 \frac{\Delta l}{l}$
$\frac{1}{v}$	η			
$^1/_{32}$	0·03125	0·315	100·06	
				3·46
$^1/_{64}$	0·015625	0·25	103·53	
				2·66
$^1/_{128}$	0·007812	0·1984	106·28	
				2·05
$^1/_{256}$	0·003906	0·1575	108·46	
				1·60
$^1/_{512}$	0·001953	0·125	110·19	
				1·24
$^1/_{1024}$	0·0009765	0·09921	111·56	
			Mittelwert:	2·22

Der Mittelwert ist kleiner als 3. Die Zahl liegt nahe dem Wert, der der einbasischen Säure entspricht, und entfernt sich von dem der

zweibasischen Säure. Für Δ erhält man 111·56—100·06=11·5, wie die einfache Formel $KAsO_2$ fordert.

Zur Prüfung der einfachen Formel kann man die bekannte Gleichung $\lambda_\infty = \lambda_v + d_v$ anwenden, wo der d_v von der Konzentration abhängt, je nach dem Wert von $n_1 n_2$.

Nach der von BREDIG[1]) gegebenen Tabelle für die Werte von d finden wir folgendes:

Verdünnung.

Nr.		$n_1 n_2$	$^1/_{32}$	$^1/_{64}$	$^1/_{128}$	$^1/_{256}$	$^1/_{512}$	$^1/_{1024}$
1		1	14	11	3	6	4	3
2		2	25	21	16	12	8	6
3	$KAsO_2$ . . .		114·03	114·53	116·28	114·46	115·19	114·56
4	$K_2As_2O_4$ . .		125	124·53	122·28	120·46	118·19	117·56
5	$NaAsO_2$ . .		89·45	90·24	90·24	90·63	90·52	91·03
6	$Na_2As_2O_4$.		100·45	100·25	98·24	96·63	94·52	94·03

Die Grenzleitfähigkeiten der Kalium- und Natrium-meta-arsenite sind 116·85 und 93·81. Die entsprechenden Werte für meta-Arsenite nach der obigen Formel, Reihe 3 und 5 berechnet, liegen näher an 116·85 und 93·81, als die Werte der Reihen 4 und 6, die den Dimetaarseniten entsprechen. Der Mittelwert für $KAsO_2$ ist 114·84, mit einer Differenz von nur —2%, während für $K_2As_2O_4$ die Werte von 125 bis 117·56 variieren. Ebenso hat man bei $NaAsO_2$ den Mittelwert 90·70 (Differenz —3·8%), während bei $Na_2As_2O_4$ nur die letzten zwei Zahlen für $^1/_{512}$ und $^1/_{1024}$ dem wahren λ_∞ nahe liegen; die anderen nehmen mit der Konzentration bis auf 100 zu. G. BREDIG[2]) hat an einigen hundert Elektrolyten die Gleichung $\lambda_\infty = \lambda + d$ geprüft. Bei den Chlorhydraten schwach-organischer Basen korrigiert er die Werte der Leitfähigkeiten für Hydrolyse. Wir sind der Meinung, dass dieselbe Korrektion auch für Salze sehr schwacher Säuren gemacht werden muss, wie z. B. bei arseniger Säure. Man findet dann aber kleine Abweichungen, da die Variation der Leitfähigkeitskurve in den Konzentrationsgrenzen $^1/_{32}$ und $^1/_{1024}$ von der Stärke der Säure abhängt.

Dies erklärt auch manche Differenz der Berechnungen λ_∞ nach der Formel $\lambda_\infty = \lambda + d$ gegen λ_∞ experimentell gefunden oder nach der Formel in $\eta^{1/3}$ berechnet. Die Differenzen sind aber klein genug, um Schlüsse auf die Zusammensetzung der Salze zu erlauben.

[1]) BREDIG, Z. physikal. Ch. **13**, 198. 1894. [2]) BREDIG, loc. cit.

AUERBACH[1]) hat gezeigt, dass in Gegenwart von arseniger Säure das AsO_2'-Ion teilweise in $H'As_2O_4$ übergeht, und dass sich wahrscheinlich auch andere kompliziertere Ionen (d. h. die, welche mehrere Atome As enthalten) bilden. In dem Masse wie die Menge arseniger Säure abnimmt, muss das Verhältnis zwischen dem von Natrium gebundenen Arsen und Natrium sich gegen Eins verändern.

Mittels der Leitvermögen der Meta-arsenite, korrigiert für Hydrolyse, kann man prüfen, ob in einem Gemisch von überschüssigem Hydroxyd und arseniger Säure Meta-arsenit und Hydroxyd entstehen.

In der folgenden Tabelle vergleichen wir die spezifischen Leitvermögen dieser Gemische mit der Summe der Leitvermögen des im Überschuss gebliebenen Hydroxyds und des Meta-arsenits bei der Konzentration, die vollkommenen Übergänge in Meta-arsenit entspricht.

Als Leitvermögen der Meta-arsenite haben wir die korrigierten Werte genommen, da in Gegenwart von Hydroxyd ihre Hydrolyse zurückgedrängt wird. Sie wurden nach der Formel in $\eta^{1/3}$ abgeleitet unter Anwendung von korrigierten λ_∞. Die auf diese Weise erhaltenen Werte sind nicht sehr genau, da man nicht weiss, ob die Hydrolyse bei allen Konzentrationen von überschüssigem Hydroxyd vollkommen zurückgedrängt wird.

Für KOH haben wir die von GOLDSCHMIDT und WEISSMANN gefundenen Leitvermögen benutzt[2]).

Man kann keine vollkommene Übereinstimmung erwarten. Die erhaltenen Zahlen zeigen aber doch, dass in einem Gemisch von arseniger Säure und überschüssigem Hydroxyd die Säure völlig als Meta-arsenit vorliegt.

$C = 0{\cdot}012805$. $X = 0{\cdot}001335$. $\lambda_r = 104{\cdot}31$.

c Gesamt KOH	c Überschuss KOH	X_{KOH}	X_{KAsO_2}	Σ	Gefunden
0·04615	0·03335	0·00816	0·001336	0·009496	0·009489
0·03576	0·02296	0·005625	0·001336	0·006951	0·007004
0·03195	0·01915	0·004725	0·001336	0·006061	0·006023
0·0284	0·0156	0·00381	0·001336	0·005146	0·00515
0·02545	0·01265	0·00315	0·001336	0·004486	0·004512
0·0213	0·0085	0·002100	0·001336	0·00343	0·003458

[1]) AUERBACH, Z. anorg. Ch. **37**, 362. 1903. [2]) Tables annuelles de constantes, Bd. III, S. 393. 1914.

$C = 0{\cdot}01007$. $X = 0{\cdot}001061$. $\lambda_r = 105{\cdot}39$.

c Gesamt KOH	c Überschuss KOH	X_{KOH}	X_{KAsO_2}	Σ	Gefunden
0·02014	0·01007	0·002475	0·001061	0·003536	0·003584
0·02357	0·01357	0·003350	0·001061	0·004410	0·00443
0·02678	0·01671	0·004125	0·001061	0·005186	0·005248
0·03019	0·02012	0·004925	0·001061	0·005986	0·00607
0·03357	0·0235	0·00576	0·001061	0·00682	0·006908
0·03678	0·02671	0·00656	0·001061	0·00762	0·007718

$C = 0{\cdot}008294$. $X = 0{\cdot}000682$. $\lambda_r = 82{\cdot}3$.

c Gesamt $NaOH$	c Überschuss $NaOH$	X_{NaOH}	X_{NaAsO_2}	Σ	Gefunden
0·009431	0·001137	0·0002713	0·000682	0·000952	0·000934
0·009986	0·00169	0·0003997	0·000682	0·001057	0·001050
0·01109	0·0028	0·000658	0·000682	0·00134	0·001309

$C = 0{\cdot}01562$. $X = 0{\cdot}001237$. $\lambda_r = 79{\cdot}3$.

c Gesamt $NaOH$	c Überschuss $NaOH$	X_{NaOH}	X_{NaAsO_2}	Σ	Gefunden
0·01562	0·01562	0·003545	0·001237	0·004782	0·004696
0·0468	0·0312	0·007017	0·001237	0·008254	0·008128
0·0387	0·02308	0·005198	0·001237	0·006435	0·006362
0·02211	0·00650	0·001506	0·001237	0·002743	0·00266
0·01797	0·00235	0·000554	0·001237	0·001791	0·001821

Kryoskopie von Meta- und Dimeta-arseniten.

Wir haben die Gefrierpunktserniedrigung bei Lösungen von $NaAsO_2$ und Gemischen von $NaOH$ und arseniger Säure bestimmt, und fanden gleiche Werte bei gleichen Konzentrationen.

Die Molarerniedrigung $\frac{\Delta t}{c}$ für das Meta-arsenit berechnet sich zu 3·52°. Beim Gemisch von KOH und arseniger Säure haben Δt und $\frac{\Delta t}{c}$ dieselben Werte wie im Falle des Natriumsalzes, während beim dargestellten Kaliumsalz Δt kleiner ist, da die Konzentration auf Grammatome Arsen berechnet wird: $\frac{\Delta t}{c}$ selbst hat einen kleinen Wert, was einem grösseren Molargewicht entspricht. Berechnet man nach dem doppelten Gewicht (Dimeta-arsenit), so erhält man für $\frac{\Delta t}{c}$ und α Werte, welche dem Kaliumsalz der zweibasischen Säure $H_2As_2O_4$ zukommen.

Nr.	Substanzen	g Atome As %	Δt in Grad	$\frac{\Delta t}{c}$	α
1	$NaAsO_2$	0·21	0·74	3·52	0·89
2	$NaAsO_2$	0·1106	0·395	3·52	0·89
3	$NaOH$ + arseniger Säure	0·1106	0·39	3·52	0·89
4	KOH + „ „	0·1106	0·39	3·52	0·89
5	$\frac{K_2As_2O_4}{2}$	0·1106	0·305	2·756	0·48
6	$\frac{K_2As_2O_4}{2}$	0·2634	0·71	2·695	0·45

Nimmt man die Konzentration in Mol von $K_2As_2O_4$, so haben wir, entsprechend den Reihen 5 und 6:

Nr.	Substanzen	g Mol %	Δt	$\frac{\Delta t}{c}$	α
5b	$K_2As_2O_4$	0·05532	0·305	5·512°	0·98[1]
6b	$K_2As_2O_4$	0·1317	0·71	5·39°	0·95

Die abgeleiteten Dissoziationsgrade erscheinen offenbar vergrössert wegen der Hydrolyse.

Zusammenfassung.

1. Bei der Neutralisation der alkalischen Hydroxyde (Na, K) mit arseniger Säure bilden sich Meta-arsenite $Me'AsO_2$.

2. Die Leitfähigkeit und die Gefrierpunktserniedrigung bei Gemischen von $NaOH$ und arseniger Säure stimmen mit denen überein, die bei dem von uns dargestellten Natrium-meta-arsenit erhalten werden.

3. Die Hydrolysekonstanten von Natrium- und Kalium-meta-arsenit sind ungefähr von der Grössenordnung $1 \cdot 10^{-5}$. Die Dissoziationskonstante der arsenigen Säure, abgeleitet aus der Hydrolyse, ist $9 \cdot 10^{-10}$.

4. Die reelle Grenzleitfähigkeit der äquivalenten Gemische von KOH und arseniger Säure unterscheidet sich von der des Natriumsalzes um die Differenz der Beweglichkeiten von K und Na, was die Existenz in Lösung des Salzes $KAsO_2$ beweist.

5. Arbeitet man unter gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung des Natriumarsenits $NaAsO_2$, so erhält man mit dem KOH das

[1]) Berechnet nach der Formel: $\frac{\Delta t - c \cdot 1{\cdot}86}{2 \cdot c \cdot 1{\cdot}86}$.

Dimeta-arsenit $K_2As_2O_4$, dessen Leitvermögen verschieden von dem des einfachen Salzes ist (Gemische von *KOH* und arseniger Säure).

6. Die Gefrierpunktserniedrigung des Kalium-dimeta-arsenits zeigt, dass im Molekül zwei Arsenatome sind.

7. Das Leitvermögen des dargestellten Kalium-ortho-arsenits ist verschieden von dem der Gemische von *KOH* und arseniger Säure, entsprechend der Bildung des Salzes K_3AsO_3.

8. Die Anwendung der Ostwaldschen Gleichung $\lambda_{1024} - \lambda_{32} \sim 10$ mit dem Mittelwert von $10^2 \frac{\Delta l}{l} \sim 3$ auf die für Hydrolyse korrigierten Leitvermögen bestätigt diese Schlussfolgerungen.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, den Herren Prof. Dr. P. Bogdan und Dr. C. Drucker für das Interesse, das sie der vorliegenden Arbeit entgegenbrachten, auch an dieser Stelle unseren warmen Dank auszusprechen.

Jassy, Physikal.-chem. und analyt. Laboratorium der Universität.

Leitfähigkeitsmessungen von alkylierten Ammoniumpikraten in Wasser.

Von

P. Walden und **E. J. Birr.**

(Eingegangen am 6. 5. 32.)

In Wasser bei 18° werden Leitfähigkeitsmessungen von alkylierten Ammoniumpikraten bis zu 6000 Litern Verdünnung durchgeführt. Aus den Grenzleitfähigkeiten dieser Salze werden die Ionenbeweglichkeiten mit Hilfe des Produktes $l \cdot \eta = 0{,}267$ für das Pikration berechnet und die so erhaltenen Werte mit den Ionenbeweglichkeiten in nichtwässerigen Lösungsmitteln verglichen.

Die nachstehende Experimentalarbeit beabsichtigt, das Verhalten von alkylierten Ammoniumsalzen in Wasser festzustellen, nachdem die Eigenschaften dieser Salze in einer Anzahl von nichtwässerigen Lösungsmitteln[1]) und im Schmelzfluss[2]) durch die im hiesigen Institut ausgeführten Untersuchungen weitgehend geklärt sind. Die umfangreichen Leitfähigkeitsmessungen von Bredig[3]) der wässerigen Lösungen von alkylierten Ammoniumchloriden umfassen zum Teil nicht die von uns gewählten Basen, so dass die Bestimmung der Grenzleitfähigkeiten ihrer Salze wünschenswert erschien. Gleichzeitig wurden aber auch Pikrate der von Bredig untersuchten Ammoniumbasen gemessen, um Anschluss an diese älteren Resultate zu gewinnen.

Wir beschreiben nachstehend die Herstellung des Leitfähigkeitswassers, die Apparatur und das Messverfahren. Anschliessend bringen wir die Resultate unserer Leitfähigkeitsmessungen und ihre Auswertung.

Das Leitfähigkeitswasser wurde auf folgende Weise bereitet. Destilliertes Wasser mit einer Eigenleitfähigkeit von 2 bis $5 \cdot 10^{-6}$ wurde in einer etwa 30 Liter fassenden Kupferblase mit einem etwa 50 cm langen Zinnaufsatz und anschliessendem Zinnkühler einer nochmaligen Destillation unterworfen. Die ersten 10 Liter wurden als Vorlauf verworfen. Aus der Mittelfraktion wurden in ausgedämpften

---

[1]) Walden, Ulich und Busch, Z. physikal. Ch. **123**, 429. 1926. Walden und Busch, Z. physikal. Ch. (A) **140**, 89. 1929. Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 269. 1929. **153**, 1. 1931. [2]) Walden, Ulich und Birr, Z. physikal. Ch. **130**, 495. 1927. **131**, 1, 21, 31. 1927. Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **160**, 45, 57, 161. 1932. [3]) Bredig, Z. physikal. Ch. **13**, 208. 1894.

Geräteglaskolben in 8 Stunden etwa 1 bis $1^1/_2$ Liter Wasser aufgefangen. Die Auffangkolben für das Leitfähigkeitswasser waren gegen das Eindringen von CO_2 und NH_3 aus der Atmosphäre durch Absorptionsgefässe geschützt, die mit Natronkalk bzw. Schwefelsäure gefüllt waren. Nach 24stündiger Durchlüftung mit gereinigter kohlensäure- und ammoniakfreier Luft zeigte das Wasser, das zu den Messungen benutzt wurde, eine Leitfähigkeit, die bei 18° zwischen 4 und $9 \cdot 10^{-7}$ lag.

Als Leitfähigkeitsgefäss diente ein Quarzgefäss, wie es von WALDEN und ULICH benutzt worden war. Die Kapazität, die wiederholt mit KCl-Lösungen unter Benutzung von KOHLRAUSCHs Leitfähigkeitswerten bestimmt wurde, betrug 0·6396. Zur Bereitung der Stammlösungen wurde ein 100 cm³ fassendes Quarzkölbchen verwendet. Die Ausführung der Messungen geschah in der Weise, dass in dem mehrmals mit Leitfähigkeitswasser vorgespülten Leitfähigkeitsgefäss nach einer Durchlüftung mit gereinigter Luft Leitfähigkeitswasser eingewogen wurde. Die spezifische Leitfähigkeit des Wassers wurde bestimmt und später von der Leitfähigkeit der Lösungen der Pikrate in Abzug gebracht. Diese Lösungen wurden durch Zugabe der Stammlösung aus dem Quarzkolben durch geeichte Pipetten in das Leitfähigkeitsgefäss hergestellt. Das Einfüllen der Stammlösung wurde stets bei geöffnetem Fenster vorgenommen, um ein Eindringen von CO_2 in die Lösungen möglichst zu verhindern. Die Bestimmung der Leitfähigkeit ist schon früher von uns an dieser Stelle[1]) beschrieben worden, so dass sich ein Eingehen auf das Messverfahren erübrigt.

Leitfähigkeit der Salzlösungen.

In den nachfolgenden Tabellen haben wir die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen der Pikratlösungen zusammengestellt. Über die Darstellung und die Reinigung der Salze verweisen wir auf die ausführliche Beschreibung in den früheren Untersuchungen[2]). In den Tabellen sind neben $\sqrt[2]{C}$ die Äquivalentleitfähigkeiten angegeben.

1. *n*-Butylammoniumpikrat $(n\text{-}C_4H_9)NH_3O(C_6H_2)(NO_2)_3$.

Es wurden zwei Stammlösungen hergestellt. Die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels betrug maximal 3·66 % der Leitfähigkeit der verdünntesten Lösung.

Tabelle 1. *n*-Butylammoniumpikrat.

$\sqrt[2]{C} \cdot 10^2$	Λ	$\sqrt[2]{C} \cdot 10^2$	Λ
9·46	51·59	4·57	54·23
7·05	52·70	3·27	55·00
6·16	53·22	2·68	55·35
4·44	54·24	1·90	56·00

[1]) Siehe Anm. 1 und 2, S. 305. [2]) WALDEN, ULICH und BIRR, Z. physikal. Ch. 130, 495. 1927.

2. Iso-Butylammoniumpikrat (iso-$C_4H_9)NH_3(C_6H_2)(NO_2)_3$.

Zwei Stammlösungen. Eigenleitfähigkeit maximal 2·28%.

Tabelle 2. Iso-Butylammoniumpikrat.

$\sqrt[2]{C}\cdot 10^2$	Λ	$\sqrt[2]{C}\cdot 10^2$	Λ
9·69	51·42	4·46	54·11
7·12	52·59	3·28	54·78
6·27	53·04	2·72	55·12
4·65	54·09	1·90	55·65

3. Diäthylammoniumpikrat $(C_2H_5)_2NH_2O(C_6H_2)(NO_2)_3$.

Zwei Stammlösungen. Eigenleitfähigkeit maximal 3·63%.

Tabelle 3. Diäthylammoniumpikrat.

$\sqrt[2]{C}\cdot 10^2$	Λ	$\sqrt[2]{C}\cdot 10^2$	Λ
9·69	52·28	4·66	54·28
7·10	52·75	3·49	55·10
6·14	53·27	2·73	55·62
4·68	54·33	2·05	56·16

4. Di-*n*-propylammoniumpikrat $(n\text{-}C_3H_7)_2NH_2O(C_6H_2)(NO_2)_3$.

Zwei Stammlösungen. Eigenleitfähigkeit maximal 5·31%.

Tabelle 4. Di-*n*-propylammoniumpikrat.

$\sqrt[2]{C}\cdot 10^2$	Λ	$\sqrt[2]{C}\cdot 10^2$	Λ
6·21	47·33	2·90	48·96
5·57	47·62	2·71	49·17
3·94	48·50	1·69	49·85
3·64	48·65	1·59	49·99

5. Tetramethylammoniumpikrat $(CH_3)_4NO(C_6H_2)(NO_2)_3$.

Zwei Stammlösungen. Eigenleitfähigkeit maximal 2·63%.

Tabelle 5. Tetramethylammoniumpikrat.

$\sqrt[2]{C}\cdot 10^2$	Λ	$\sqrt[2]{C}\cdot 10^2$	Λ
10·04	58·69	4·35	62·11
7·08	60·34	3·18	62·86
6·52	60·67	2·83	63·13
4·84	61·80	1·84	63·77

6. Trimethyl-*n*-propylammoniumpikrat
$(CH_3)_3(n\text{-}C_3H_7)NO(C_6H_2)(NO_2)_3$.

Das Jodid der Base wurde aus wasserfreiem Trimethylamin und Propyljodid gewonnen. Das nicht umgesetzte Propyljodid und Trimethylamin wurde durch Wasserdampfdestillation aus der alkalisch gemachten Lösung des Reaktionsproduktes entfernt. Die zurückbleibende Lösung wurde mit HCl angesäuert und zur Trockene eingedampft. Das Salz der Base wurde mit Alkohol extrahiert und durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol-Äthergemischen gereinigt, dann in paraffinierten Glasgefässen mit sorgfältigst gereinigtem Ag_2O in wässeriger Lösung umgesetzt. Das Filtrat wurde mit Pikrinsäurelösung neutralisiert. Beim Eindampfen der Lösung kristallisierte das Pikrat aus, das teils aus wasserfreiem Essigester, teils aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert wurde. Smp. 199·8°. Dichte 1·413.

Fünf Stammlösungen. Eigenleitfähigkeit maximal 4·15%.

Tabelle 6.

Trimethyl-*n*-propylammoniumpikrat.

$\sqrt[2]{C}\cdot10^2$	Λ	$\sqrt[2]{C}\cdot10^2$	Λ	$\sqrt[2]{C}\cdot10^2$	Λ
11·13	51·69	5·989	53·74	3·045	55·70
9·326	52·00	5·170	54·14	3·006	55·71
8·814	52·25	4·873	54·37	2·586	55·99
7·308	52·86	4·430	54·67	2·232	56·20
7·031	53·02	4·047	55·00	1·295	56·85
6·048	53·56	3·248	55·51		

7. Dimethyldi-*n*-propylammoniumpikrat
$(CH_3)_2(n\text{-}C_3H_7)_2NO(C_6H_2)(NO_2)_3$.

Drei Stammlösungen. Eigenleitfähigkeit maximal 7·25%.

Tabelle 7.

Dimethyldi-*n*-propylammoniumpikrat.

$\sqrt[2]{C}\cdot10^2$	Λ	$\sqrt[2]{C}\cdot10^2$	Λ	$\sqrt[2]{C}\cdot10^2$	Λ
6·252	48·23	3·260	50·21	2·105	51·00
5·104	48·98	2·872	50·48	1·635	51·21
4·598	49·29	2·814	50·51	1·628	51·28
3·854	49·92	2·474	50·75	1·221	51·63

8. Methyltri-*n*-propylammoniumpikrat
$(CH_3)(n\text{-}C_3H_7)_3NO(C_6H_2)(NO_2)_3$.

Zwei Stammlösungen. Eigenleitfähigkeit maximal 5·15%.

Tabelle 8. Methyltri-*n*-propylammoniumpikrat.

$\sqrt[2]{C}\cdot 10^2$	Λ	$\sqrt[2]{C}\cdot 10^2$	Λ
5·48	45·34	2·66	47·17
5·09	45·63	2·51	47·28
3·58	46·56	1·56	47·95
3·40	46·70	1·47	48·20

9. Triäthyl-*n*-propylammoniumpikrat
$(C_2H_5)_3(n\text{-}C_3H_7)NO(C_6H_2)(NO_2)_3$.

Zwei Stammlösungen. Eigenleitfähigkeit maximal 5·54%.

Tabelle 9. Triäthyl-*n*-propylammoniumpikrat.

$\sqrt[2]{C}\cdot 10^2$	Λ	$\sqrt[2]{C}\cdot 10^2$	Λ
7·41	46·67	3·26	49·04
5·06	47·82	2·42	49·65
4·62	48·08	1·96	50·50
3·39	48·96	1·41	50·33

10. Diäthyldi-*n*-propylammoniumpikrat
$(C_2H_5)_2(C_3H_7)_2NO(C_6H_2)(NO_2)_3$.

Zwei Stammlösungen. Eigenleitfähigkeit maximal 5·20%.

Tabelle 10. Diäthyldi-*n*-propylammoniumpikrat.

$\sqrt[2]{C}\cdot 10^2$	Λ	$\sqrt[2]{C}\cdot 10^2$	Λ
5·86	45·93	2·83	47·56
5·40	46·02	2·39	47·91
3·81	46·89	1·66	48·37
3·29	47·21	1·38	48·63

11. Äthyltri-*n*-propylammoniumpikrat
$(C_2H_5)(C_3H_7)_3NO(C_6H_2)(NO_2)_3$.

Fünf Stammlösungen. Eigenleitfähigkeit maximal 7·45%.

Tabelle 11. Äthyltri-*n*-propylammoniumpikrat.

$\sqrt[2]{C}\cdot 10^2$	Λ	$\sqrt[2]{C}\cdot 10^2$	Λ	$\sqrt[2]{C}\cdot 10^2$	Λ
5·841	43·67	3·352	45·47	2·232	46·27
5·543	43·91	3·118	45·60	1·513	46·71
4·942	44·30	3·082	45·75	1·332	46·92
4·846	44·40	2·617	45·78	1·327	46·91
4·716	44·35	2·293	46·22		
3·588	45·23	2·276	46·17		

12. Tetra-n-propylammoniumpikrat $(n\text{-}C_3H_7)_4NO(C_6H_2)(NO_2)_3$.

Vier Stammlösungen. Eigenleitfähigkeit maximal 7·79%.

Tabelle 12. Tetra-n-propylammoniumpikrat.

$\sqrt[3]{C}\cdot 10^2$	Λ	$\sqrt[3]{C}\cdot 10^2$	Λ	$\sqrt[3]{C}\cdot 10^2$	Λ
6·00	42·40	3·10	44·12	1·68	44·99
5·43	42·77	2·87	44·30	1·51	45·09
4·81	43·15	2·62	44·43	1·34	45·19
4·33	43·43	2·59	44·46	1·10	45·34
3·92	43·67	2·29	44·63		
3·87	43·67	1·91	44·85		

In der nachfolgenden Tabelle 13 sind die Äquivalentleitfähigkeiten bei runden Konzentrationen zusammengestellt. Die Werte wurden graphisch im $\frac{\Lambda}{\sqrt[3]{C}}$-Koordinatensystem ermittelt.

Tabelle 13.

Äquivalentleitfähigkeiten bei runden Konzentrationen.

Salze	$v=\infty$	6000	4000	2000	1000	750	300
$n\text{-}(C_4H_9)NH_3Pi$	56·93	56·21	55·98	55·61	55·04	54·75	53·47
$(\text{iso-}C_4H_9)NH_3Pi$	56·73	55·98	55·79	55·33	54·86	54·56	53·33
$(C_2H_5)_2NH_2Pi$	57·45	56·57	56·37	55·92	55·28	54·95	53·50
$(n\text{-}C_3H_7)_2NH_2Pi$	50·62	49·99	49·77	49·43	48·93	48·67	47·53
$(CH_3)_4NPi$	65·00	64·12	63·93	63·52	62·90	62·57	61·19
$(CH_3)_3(C_3H_7)NPi$	57·75	56·86	56·64	56·20	55·58	55·23	53·77
$(CH_3)_2(C_3H_7)_2NPi$	52·42	51·67	51·36	50·90	50·28	49·94	48·54
$(CH_3)(C_3H_7)_3NPi$	48·96	48·18	47·92	47·47	46·83	46·52	45·10
$(C_2H_5)_3(C_3H_7)NPi$	51·33	50·42	50·22	49·75	49·11	48·75	47·40
$(C_2H_5)_2(C_3H_7)_2NPi$	49·60	48·68	48·47	47·97	47·31	46·96	45·93
$(C_2H_5)(C_3H_7)_3NPi$	47·83	46·92	46·70	46·25	45·57	45·22	43·72
$(C_3H_7)_4NPi$	45·98	45·22	45·03	44·67	44·10	43·80	42·57

Die in Tabelle 13 angegebenen Grenzleitfähigkeiten der einzelnen Salze wurden ebenso wie die Leitfähigkeiten bei runden Konzentrationen graphisch nach dem Quadratwurzelgesetz von Kohlrausch bestimmt. Da Wasser zu den ausgesprochensten nivellierenden Solventien gehört, so sind die Unterschiede in den Neigungswinkeln der einzelnen Salze, verglichen mit den Schwankungen dieser Werte in den differenzierenden Lösungsmitteln, nicht sehr gross. Wir finden für die von uns

gemessenen Salze a-Werte zwischen 59 und 72. Andererseits berechnen wir die Neigung der Grenzgeraden nach WALDEN[1]):

$$a = \frac{K}{\varepsilon \cdot \eta} = \frac{65.7}{80 \cdot 0.01056} = 77,$$

nach DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER:

$$a = \frac{0.818 \cdot 10^6}{(\varepsilon \cdot T)^{3/2}} \cdot \Lambda_\infty + \frac{82}{\eta\,(\varepsilon \cdot T)^{1/2}} = 57 - 60;$$

der nach WALDEN berechnete Neigungswinkel ist etwas zu gross, während der nach DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER ermittelte für die Mehrzahl der Salze zu klein ausfällt.

Die so bestimmten Grenzleitfähigkeiten der einzelnen Pikrate ermöglichen es, die Beweglichkeiten der Ammoniumionen unter der Voraussetzung zu berechnen, dass das Pikration dem STOKESschen Gesetz für Ionen (WALDEN) gehorcht. Dass diese Forderung für Wasser erfüllt ist, konnte schon früher[2]) gezeigt werden. Wir benutzen daher als Grundlage unserer Berechnung:

$$l_{Pi} \cdot \eta = 0.267$$

$$l_{Pi} = \frac{0.267}{0.01056} = 25.28.$$

Die Beweglichkeiten der Ammoniumionen für 18° ergeben sich dann aus der Differenz der Grenzleitfähigkeit des Salzes und der Beweglichkeit des Pikrations.

Die so berechneten Beweglichkeiten der substituierten Ammoniumionen für 18° sind in Tabelle 14 zusammengestellt. In der dritten Spalte dieser Tabelle sind die Produkte aus der Beweglichkeit und der inneren Reibung aufgeführt ($l \cdot \eta$), denen in der vierten Spalte die gleichen Produkte, berechnet aus den Messungen BREDIGS bei 25°, gegenübergestellt sind. Zu diesem Zweck wurden die Leitfähigkeitsmessungen BREDIGS[3]) an substituierten Ammoniumchloriden in Wasser bei 25° nach dem Quadratwurzelgesetz extrapoliert und aus den so bestimmten Grenzleitfähigkeiten durch Subtraktion der Beweglichkeit des Cl^--Ions bei 25° (76.3)[4]) die Beweglichkeit der einzelnen Ammoniumionen gewonnen. Wir geben in der Tabelle nicht die Ionenbeweg-

[1]) WALDEN, Z. anorg. Ch. **115**, 81. 1921. Z. physikal. Ch. **108**, 341. 1924. (A) **140**, 104. 1929. [2]) WALDEN und ULICH, Z. physikal. Ch. **106**, 88. 1923. [3]) BREDIG, Z. physikal. Ch. **13**, 208. 1894 (umgerechnet auf Ohm). [4]) ULICH, Ionenbeweglichkeit (Fortschr. d. Chemie **18**, Heft 10). Siehe auch WALDEN in LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen, 5. Aufl., Erg.-Bd. II, S. 1062. 1931.

lichkeiten selbst, sondern das Produkt aus der Beweglichkeit und der inneren Reibung des Wassers bei 25° (η_{25} = 0·00894).

Tabelle 14. Ionenbeweglichkeiten bei 18°.

Kation	l	$l \cdot \eta$	$l \cdot \eta$ (Bredig)
n-$C_4H_9NH_3$	31·65	0·334	—
iso-$C_4H_9NH_3$	31·45	0·332	0·341
$(C_2H_5)_2NH_2$	32·17	0·340	0·334
$(C_3H_7)_2NH_2$	26·44	0·279	0·280
$(CH_3)_4N$	39·72	0·419	0·410
$(CH_3)_3(C_3H_7)N$	32·45	0·342	0·334
$(CH_3)_2(C_3H_7)_2N$	27·14	0·286	—
$(CH_3)(C_3H_7)_3N$	23·66	0·250	—
$(C_2H_5)_3(C_3H_7)N$	26·03	0·275	0·271
$(C_2H_5)_2(C_3H_7)_2N$	24·30	0·256	—
$(C_2H_5)(C_3H_7)_3N$	22·55	0·238	—
$(C_3H_7)_4N$	20·70	0·219	—

Die Tabelle 14 zeigt eine gute Übereinstimmung der nach den Bredigschen und unseren Messungen berechneten Ionenbeweglichkeiten l bei 18° und 25°, bzw. der Produkte $l \cdot \eta$.

Für nichtwässerige Lösungsmittel liegen Vergleichsmöglichkeiten der Beweglichkeiten sowohl für die drei isomeren Ionen Iso-Butyl-, Diäthyl- und Tetramethylammoniumion als auch für das Tetrapropylammoniumion vor. In der Tabelle 15 sind die von uns bestimmten Produkte der Beweglichkeiten und der Viscositäten in Wasser und einigen nichtwässerigen Solventien[1]) zusammengestellt.

Tabelle 15.

Ion		H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	$(CH_3)_2CO$	$\frac{CH_3}{C_2H_5}>CO$	CH_3CN	Mittelwert
iso-$C_4H_9NH_3$	isomer	0·332	0·261	0·227	0·292	0·279	0·309	—
$(C_2H_5)_2NH_2$	isomer	0·340	0·311	0·279	0·289	0·299	0·324	—
$(CH_3)_4N$	isomer	0·419	0·360	0·317	0·323	0·311	0·317	0·317
$(C_3H_7)_4N$		0·219	—	—	0·233	0·237	0·234	0·231

Für die beiden unvollständig substituierten Ammoniumionen schwankt das Produkt aus der Beweglichkeit und der inneren Reibung in weiten Grenzen, während es für das Tetrapropylammonium- und

[1]) Literaturangabe für die einzelnen Daten: Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 310. 1929.

für das Tetramethylammoniumion mit Ausnahme des Wassers und des Methylalkohols als konstant angesehen werden kann. Es folgt daraus, dass diese beiden Ionen ihren Radius bei Variation des Lösungsmittels nicht verändern, mithin also nichtsolvatisiert sind. Die zu grosse Beweglichkeit des Tetramethylammoniumions in Wasser und Methylalkohol ist nicht durch eine Solvatation des Ions zu erklären, da in diesem Falle durch den vergrösserten Radius das Produkt $l \cdot \eta$ unter den Mittelwert 0·317 sinken müsste. Die Abweichungen sind wahrscheinlich durch den hohen Assoziationsgrad des Wassers und des Methylalkohols[1]) bedingt. In beiden Lösungsmitteln haben wir neben den einfachen Molekülen assoziierte Molekülaggregate anzunehmen, die die gemessene Viscosität stark erhöhen gegenüber einem Lösungsmittel, das nur aus den einfachen Molekülen bestehen würde. Es werden nun wahrscheinlich kleine nichtsolvatisierte Ionen, wie das Tetramethylammoniumion, durch die Molekülaggregate in ihrer Beweglichkeit nicht so behindert, wie nach der gemessenen Viscosität zu erwarten wäre. Für die beiden unvollständig alkylierten Ammoniumionen weisen die starken Schwankungen des Produktes $l \cdot \eta$ auf eine wechselnde Ionengrösse in den verschiedenen Lösungsmitteln hin. Die oben berechneten Beweglichkeiten gelten also nicht für die nackten Ionen, sondern für das in den einzelnen Lösungsmitteln mit verschieden grossen Lösungsmittelhüllen umgebene Ion. Auffallend ist, dass trotz dieser wechselnden Solvathüllen der Gang der Geschwindigkeiten der drei isomeren Ionen in den einzelnen Lösungsmitteln im wesentlichen erhalten bleibt. Das symmetrische Tetramethylammoniumion wandert am schnellsten, da es — weil unsolvatisiert — das kleinste der drei Ionen geworden ist. Am langsamsten wandert das monosubstituierte Ion, während das Diäthylammoniumion eine Mittelstellung einnimmt:

$$\text{mono} < \text{di} < \text{tetra}.$$

Wir müssen also daraus schliessen, dass die Zahl der von dem Butylammoniumion angelagerten Lösungsmittelmoleküle grösser ist als beim Diäthylammoniumion. Ein gleiches Verhalten konnten wir kürzlich für mono- und disubstituierte Ammoniumionen im Schmelzfluss[2]) nachweisen. Auch hier fällt mit steigendem Substitutionsgrad des Ammoniumions die Solvatationszahl. Am geringsten ist die Solvatation in Acetonitril, wie aus den Produkten $l \cdot \eta$ für die drei isomeren

---

[1]) Ulich und Birr, Z. angew. Ch. **41**, 445. 1928. [2]) Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **160**, 55. 1932.

Ionen hervorgeht, die sich weitgehend genähert haben, so dass für das Diäthylammoniumion keine und für das Butylammoniumion nur eine sehr geringe Solvatation anzunehmen ist. Dass die Produkte für diese beiden Ionen in Wasser grösser sind als in Acetonitril, deutet nur darauf hin, dass trotz der Solvatation mit Wassermolekülen und der damit verbundenen Vergrösserung ihres Radius diese Ionen durch die im Wasser vorhandenen hochpolymeren Molekülaggregate in ihrer Beweglichkeit nicht so stark gehindert sind, wie nach der gemessenen inneren Reibung des Wassers zu erwarten ist.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Leitfähigkeitsdaten von wässerigen alkylierten Ammoniumpikratlösungen bei 18° mitgeteilt. Die Messungen wurden mit folgenden Salzen durchgeführt: *n*-Butyl-, Iso-Butyl-, Diäthyl-, Di-*n*-propyl-, Tetramethyl-, Trimethyl-*n*-propyl-, Dimethyldi-*n*-propyl-, Methyltri-*n*-propyl-, Triäthyl-*n*-propyl-, Diäthyldi-*n*-propyl-, Äthyltri-*n*-propyl- und Tetra-*n*-propylammoniumpikrat.

2. Aus den Grenzleitfähigkeiten dieser Salze werden mit Hilfe des Produktes $l \cdot \eta = 0{\cdot}267$ für das Pikration die Beweglichkeiten der einzelnen Ammoniumionen berechnet und mit aus den Bredigschen Leitfähigkeitsmessungen an alkylierten Ammoniumchloriden abgeleiteten Werten verglichen. Die Ionenbeweglichkeiten in Wasser werden mit den in nichtwässerigen Lösungsmitteln erhaltenen Werten verglichen und die Abweichungen in den einzelnen Solventien diskutiert.

Rostock, Physikochemisches Institut der Universität.

März 1932.

Leitfähigkeitsmessungen in Pyridin.

Von

P. Walden, L. F. Audrieth und E. J. Birr.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 5. 32.)

In Pyridin werden Leitfähigkeitsmessungen bei 25° von Elektrolyten bis zu Verdünnungen ausgeführt, die eine sichere Extrapolation der Grenzleitfähigkeit ermöglichen. Die Stärke der untersuchten Salze wird besprochen. Die Abweichungen der tetraalkylierten Ammoniumsalze in Pyridin von der WALDENschen Regel werden untersucht und ein anormales Verhalten der Ammoniumionen angenommen. Die Ionenbeweglichkeiten werden mit Hilfe des Produktes $l \cdot \eta = 0{\cdot}267$ für das Pikration berechnet.

Bisher sind unter den nichtwässerigen Lösungsmitteln die Abkömmlinge des Wassers, wie die Alkohole und die Ketone, am häufigsten untersucht worden, während unter den Stickstoffderivaten nur ein Lösungsmittel, das flüssige Ammoniak, sehr eingehend studiert worden ist. Um das Verhalten von Stickstoffverbindungen als Lösungsmittel näher zu charakterisieren, sind eine Reihe von Untersuchungen im hiesigen Institut durchgeführt worden, von denen die vorstehende Arbeit die Resultate einer Untersuchung des Pyridins, als Solvens, darstellt.

Pyridin ist ein sehr interessantes und eigenartiges Lösungsmittel. Man kann es den FRANKLINschen Anschauungen nach als einen cyclischen Ammonäther auffassen, indem das gesättigte Stickstoffatom in Pyridin die Stelle des Sauerstoffs in einem Äther einnimmt. Es sei nur auf den Gebrauch des Pyridins als Lösungsmittel für GRIGNARDsche Reaktionen hingewiesen. Andererseits besitzt das Pyridin ein verhältnismässig gutes Lösungsvermögen für typische Elektrolyte.

In der Literatur sind viele Angaben über Leitfähigkeitsmessungen in Pyridin vorhanden[1]), aber diese sind fast ohne Ausnahme bei so

[1]) Chronologisch geordnet liegen folgende Arbeiten vor: v. LASZCZYNSKI und v. GORSKI, Z. Elektrochem. **4**, 290. 1897 (KJ, NaJ, NH_4J, $KSCN$, $NaSCN$, NH_4SCN, $LiCl$). LINCOLN, J. physical Chem. **3**, 469. 1899 ($FeCl_3$, $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, HgJ_2, $AgCN$). CARRARA und LEVI, Gazz. (2) **32**, 44. 1902 (KJ). LEY, Z. physikal. Ch. **22**, 83. 1897. Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1169. 1904. **38**, 974. 1905 ($CuCl_2$, $Hg(C(NO_2)_3)_2$. WALDEN und CENTNERSZWER, Z. physikal. Ch. **55**, 334. 1906 ($N(C_2H_5)_4J$). DUTOIT

grossen Konzentrationen ausgeführt worden, dass eine Untersuchung bei hohen Verdünnungen wünschenswert erschien, um die Grenzleitfähigkeiten der Salze exakt zu bestimmen. Die bisherigen Daten erlauben diese Extrapolation in nur wenigen Fällen.

Wir untersuchten eine Reihe von Ammoniumsalzen verschiedenen Substitutionsgrades, für die die Leitfähigkeitsdaten auch in einer Reihe von anderen Lösungsmitteln vorliegen, sowie die Pikrate bzw. Nitrate und Jodide der Alkalimetalle und des Silbers.

I. Experimenteller Teil.

1. Messapparatur und Messverfahren.

Zur Ausführung der Leitfähigkeitsmessungen wurde die schon früher ausführlich beschriebene Apparatur[1]) benutzt. Widerstände von insgesamt 470500 Ohm, verglichen mit geeichten Normalwiderständen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, wurden verwendet. Die Zellkonstante, nachgeprüft unter Zugrundelegung von KOHLRAUSCHS Leitfähigkeitswerten für Kaliumchlorid bei 18° C und durch Vergleich mit anderen Zellen, wurde zu 0·0824 ermittelt. Als Temperaturbad bei 25° C diente ein elektrisch geheizter Thermostat mit Thermoregulator.

Die Lösungen wurden in der üblichen Weise hergestellt. Mittels einer geeichten 50-cm³-Pipette wurde reines Pyridin (mit Hilfe einer Vakuumsaugflasche, so dass ein Kontakt mit der Luft praktisch ausgeschlossen war) in das Leitfähigkeitsgefäss hineinpipettiert. Nach

---

und OTTIKER, DUTOIT und DUPERTHUIS, Z. Elektrochem. **13**, 643. 1906. J. Chim. physique **6**, 699. 1908 (*NaJ, KJ, KSCN, NaSCN, Rb*-Salze). HANTZSCH und CALDWELL, Z. physikal. Ch. **61**, 228. 1908 (Säuren, Nitrokörper, Phenole). HANTZSCH und MEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 337. 1910 (Triphenylmethylchlorid und -bromid). v. HEVESY, Z. Elektrochem. **16**, 672. 1910 (BaJ_2). LLOYD, J. physical Chem. **17**, 592. 1913 ($MoCl_5$). SACHANOV, Z. physikal. Ch. **83**, 150. 1913 (NH_4J, C_5H_5NHBr, $AgNO_3$). PEARCE, J. physical Chem. **19**, 14. 1915 (HgJ_2). ANDERSON, J. physical Chem. **19**, 753. 1915 ($AgNO_3$, $LiCl$, $LiBr$, LiJ, NaJ, $KSCN$, NH_4SCN, $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2, $CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, $CoCl_2$, $PbCl_2$). SCHLENK und HOLTZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 606. 1916. **50**, 276. 1917 (Tetramethylammoniumtriphenylmethyl, Di-*p*-tolylaminotetramethylammonium). MATHEWS und JOHNSON, J. physical Chem. **21**, 294. 1917 ($Pb(NO_3)_2$, $Cu(C_2H_3O_2)_2$, Ag_2SO_4, $AgSCN$, $AgCl$, $AgCN$). MÜLLER, GRIENGL und MOLLANG, Monatsh. Ch. **47**, 83. 1926. Z. anorg. Ch. **156**, 56. 1926 ($AgNO_3$, $AlBr_3$). SCHMIDT, Bl. Soc. chim. France **43**, 49. 1928 ($BeCl_2$, $BeBr_2$). CHANEY und MANN, J. physical Chem. **35**, 2289. 1931 ($AgClO_4$, $NiClO_4 . 2H_2O$, $C_5H_5N . HClO_4$).

[1]) WALDEN, ULICH und BIRR, Z. physikal. Ch. **131**, 1. 1927. ULICH, Z. physikal. Ch. **115**, 377. 1925.

Bestimmung der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels wurden die Verdünnungen durch Hinzupipettieren der Stammlösung, die in einem geeichten 100-cm^3-Kolben bereitet wurde, hergestellt.

2. Lösungsmittel.

Das Lösungsmittel „Pyridin purissimum Kahlbaum" wurde folgendermassen gereinigt. Es wurde über festem Natriumhydroxyd oder Bariumoxyd entwässert und dann in einer kohlensäure- und wasserdampffreien Atmosphäre unter gewöhnlichem Druck in einer Normalschliffapparatur destilliert, bis die Eigenleitfähigkeit des Destillats sich als konstant erwies. Es wurde gefunden, dass Abdestillieren des Lösungsmittels von gemessenen Salzlösungen die Eigenleitfähigkeit erheblich verbesserte, besonders nach dem Messen von Perchloraten, die sich schon früher als geeignete Mittel zum Trocknen erwiesen haben. Es wurden daher zu den gemessenen Lösungen immer 0·2 bis 0·3 g Cadmiumperchlorat pro Liter hinzugegeben, dann destilliert und dieses Destillat abermals unter Abnahme eines Vorlaufs destilliert. Dieses Verfahren genügte, um reinstes Pyridin herzustellen, wie ein Vergleich der Eigenleitfähigkeit unseres Lösungsmittels mit derjenigen von anderen Autoren in der Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1. Eigenleitfähigkeit des Pyridins bei 25° C.

Autor	Eigenleitfähigkeit
Hevesy[1])	$66 \cdot 10^{-8}$
Walden[2])	$26 \cdot 10^{-8}$
Müller[3])	$16·16 \cdot 10^{-8}$
Mathews[4])	$7·4 \cdot 10^{-8}$
Schmidt[5])	$7·2 \cdot 10^{-8}$
Walden, Audrieth und Birr	1·6 bis $9·0 \cdot 10^{-8}$
Mittelwert	$4·0 \cdot 10^{-8}$

3. Dichtebestimmung des Pyridins.

Die Dichte des Pyridins wurde in geeichten 50-cm^3-Pyknometern bestimmt unter Korrektur des Gewichts auf den luftleeren Raum. Die gefundenen Resultate sind in guter Übereinstimmung mit den Werten anderer Autoren (Tabelle 2).

---

1) Hevesy, Z. Elektrochem. **16**, 672. 1910. 2) Walden, Z. physikal. Ch. **55**, 334. 1906. 3) Müller, Monatsh. Ch. **47**, 83. 1926. 4) Mathews und Johnson, J. physical Chem. **21**, 294. 1917. 5) Schmidt, Bl. Soc. chim. France **43**, 49. 1928.

Tabelle 2. Dichte des Pyridins bei 25° C.

Heap, Jones und Speakman[1]	0·97769
Perkin[2]	0·9778
Zawidzki[3]	0·97795
Dunstan, Thole und Hunt[4]	0·97795
Timmermans[5]	0·97795
Walden, Audrieth und Birr	0·97792

4. Viscosität des Pyridins.

Die Viscosität des Pyridins wurde nach der Ausflussmethode bestimmt. Der Mittelwert einer Reihe von Messungen ist in Tabelle 3 wiedergegeben und zugleich mit den Werten von anderen Autoren verglichen.

Tabelle 3. Viscosität des Pyridins bei 25° C.

Sachanov[6]	0·00889
Dunstan und Meusel[7]	0·00884
Bramley[8] (interpoliert)	0·00880
Walden, Audrieth und Birr	0·008824

5. Leitfähigkeit der Salzlösungen.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen der Salzlösungen zusammengestellt, indem die Konzentrationen und die Äquivalentleitfähigkeiten notiert sind. Die Eigenleitfähigkeit des gebrauchten Lösungsmittels, um die die spezifischen Leitfähigkeiten der Salzlösungen korrigiert worden sind, ist in jedem Falle angegeben; ebenfalls der maximale prozentuale Anteil der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels an der Leitfähigkeit der Lösung, da bei hohen Verdünnungen diese Korrektur einen nicht unerheblichen Teil ausmacht.

Die reinen Salze[9]), die für die folgenden Messungen verwendet worden sind, wurden zum grössten Teil aus den Beständen des Instituts entnommen. Wo nötig, wurden diese umkristallisiert und immer vor Gebrauch scharf getrocknet.

---

[1]) Heap, Jones und Speakman, J. Am. chem. Soc. **43**, 1936. 1921. [2]) Perkin, J. chem. Soc. London **55**, 701. 1889. [3]) Zawidzki, Ch. Ztg. **30**, 299. 1906. [4]) Dunstan, Thole und Hunt, J. chem. Soc. London **91**, 1728. 1907. [5]) Timmermans, Pr. Roy. Soc. Dublin **13**, 310. 1912. [6]) Sachanov, Z. physikal. Ch. **83**, 133. 1913. [7]) Dunstan und Meusel, J. chem. Soc. London **97**, 1935. 1910. [8]) Bramley, J. chem. Soc. London **109**, 10. 1916. [9]) Über die Reindarstellung der Salze vgl. Walden, Ulich und Busch, Z. physikal. Ch. **123**, 429. 1926. Walden, Ulich und Birr, Z. physikal. Ch. **130**, 495. 1927.

a) Salze von quaternären Ammoniumbasen.

1. Tetramethylammoniumpikrat $(CH_3)_4N.O(C_6H_2)(NO_2)_3$.
Mol.-Gew. 302·14 (Tabelle 4).

Es wurden zwei Grundlösungen hergestellt. Die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels betrug $7·5 \cdot 10^{-8}$ und $7·3 \cdot 10^{-8}$, entsprechend einer maximalen Korrektur von 3·92 % der Leitfähigkeit der verdünntesten Lösung.

Tabelle 4. Tetramethylammoniumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
2·629	70	22·00	60·3
4·009	69·35	22·67	60·08
5·06	68·05	27·43	58·74
7·728	66·78	33·55	56·73
10·38	65·10	41·84	54·76
14·86	62·95	67·66	50·94
15·83	62·62		

2. Tetraäthylammoniumpikrat $(C_2H_5)_4N.O(C_6H_2)(NO_2)_3$.
Mol.-Gew. 358·21 (Tabelle 5).

Drei Stammlösungen. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $5·02 \cdot 10^{-8}$, $5·44 \cdot 10^{-8}$ und $6·5 \cdot 10^{-8}$, maximal 3·16 %.

Tabelle 5. Tetraäthylammoniumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
2·946	67·3	17·9	60·51
4·513	65·86	21·71	59·33
4·997	66·16	24·65	58·57
5·671	65·53	25·69	58·34
8·694	63·93	30·75	57·06
10·25	63·24	75·81	50·55
11·63	62·7		
14·66	61·57		
16·66	60·9		

3. Tetraäthylammoniumchlorid $(C_2H_5)_4N.Cl$.
Mol.-Gew. 165·63 (Tabelle 6).

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Pyridins $5·56 \cdot 10^{-8}$, maximal 3·55 %.

Tabelle 6. Tetraäthylammoniumchlorid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
2·01	75·06	16·82	58·33
3·87	72·18	20·99	55·56
7·94	66·8	51·76	44·10
11·38	62·97		

4. Tetraäthylammoniumbromid $(C_2H_5)_4N.Br.$
Mol.-Gew. 210·09 (Tabelle 7).

Zwei Messreihen. Eigenleitfähigkeit des Pyridins $3·59 \cdot 10^{-8}$ und $4·88 \cdot 10^{-8}$, maximal 4·2%.

Tabelle 7. Tetraäthylammoniumbromid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
1·401	79·59	11·72	66·9
2·697	77·7	14·62	64·55
3·992	75·65	15·79	63·88
5·53	73·2	22·6	59·72
7·697	71·07	36·05	54·01
7·92	70·54		

5. Tetraäthylammoniumjodid $(N_2H_5)_4N.J.$
Mol.-Gew. 257·09 (Tabelle 8).

Das Salz wurde aus den Beständen des Instituts entnommen, aus Äthanol-Äthylacetatgemischen umkristallisiert und dann scharf im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Zwei Stammlösungen. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $4·68 \cdot 10^{-8}$ und $6·98 \cdot 10^{-8}$, maximal 2·64%.

Tabelle 8. Tetraäthylammoniumjodid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
2·179	79·25	22·75	64·57
4·195	76·86	23·05	64·46
5·826	74·95	32·94	60·94
8·604	72·88	56·09	54·75
11·22	70·82	60·81	53·76
12·32	70·27	149·95	43·63
18·23	66·65		

Die gefundenen Werte stimmen gut mit den früheren Messungen von WALDEN[1]) überein, wie aus der folgenden Vergleichstabelle ersichtlich ist.

Tetraäthylammoniumjodid.

$v =$	3200	1600	800
$\Lambda_{gef} =$	61·1	54·0	45·8
$\Lambda_{WALDEN} =$	60·8	54·1	46·1

[1]) WALDEN und CENTNERSZWER, Z. physikal. Ch. 55, 334. 1906.

6. Tetraäthylammoniumperchlorat $(C_2H_5)_4N.ClO_4$.
Mol.-Gew. 229·63 (Tabelle 9).

Zwei Grundlösungen. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels 4·6 · 10^{-8} und 2·6 · 10^{-8}, maximal 1·40 %.

Tabelle 9. Tetraäthylammoniumperchlorat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
2·336	79·18	28·89	63·54
4·498	76·82	42·80	59·8
7·569	74·92	63·35	55·71
9·224	73·03	79·00	53·26
13·21	70·43	194·9	43·64
14·56	69·89		

7. Tetraäthylammoniumnitrat $(C_2H_5)_4N.NO_3$.
Mol.-Gew. 192·18 (Tabelle 10).

Zwei Grundlösungen. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels 6·4 · 10^{-8} und 6·88 · 10^{-8}, maximal 2·81 %.

Tabelle 10. Tetraäthylammoniumnitrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
2·95	80·76	24·68	64·03
5·68	77·40	25·36	63·42
11·64	71·60	52·02	54·84
13·18	70·48	74·49	50·50
16·68	68·13	110·3	45·79

8. Tetrapropylammoniumpikrat $(C_3H_7)_4N.O(C_6H_2)(NO_2)_3$.
Mol.-Gew. 414·27 (Tabelle 11).

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels 6·9 · 10^{-8}, maximal 2·19 %.

Tabelle 11. Tetrapropylammoniumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
5·366	57·65	44·91	47·25
10·33	55·29	56·01	45·92
21·19	51·79	138·2	39·34
30·35	49·75		

9. Tetrapropylammoniumperchlorat $(C_3H_7)_4N.ClO_4$.
Mol.-Gew. 285·68 (Tabelle 12).

Zwei Messreihen. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels 4·7 · 10^{-8} und 7·17 · 10^{-8}, maximal 2·70 %.

Tabelle 12. Tetrapropylammoniumperchlorat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
2·338	71·03	22·15	58·60
3·92	69·3	24·92	57·95
4·596	68·85	32·8	55·21
7·544	66·19	40·9	53·25
9·425	65·15	61·44	49·63
15·47	61·36	100·9	44·46
19·98	59·77		

10. Tetra-iso-amylammoniumpikrat
(iso-$C_5H_{11})_4N.[O(C_6H_2)(NO_2)_3$. Mol.-Gew. 526·4 (Tabelle 13).

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Pyridins 1·65 · 10^{-8}, maximal 1·01 %.

Tabelle 13. Tetra-iso-amylammoniumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
3·079	52·44	25·77	45·08
5·927	50·9	32·13	43·89
12·15	48·52	79·25	38·29
17·41	47·05		

11. Tetra-iso-amylammoniumperchlorat (iso-$C_5H_{11})_4N.ClO_4$. Mol.-Gew. 397·46 (Tabelle 14).

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels 4·38 · 10^{-8}, maximal 1·79 %.

Tabelle 14. Tetra-iso-amylammoniumperchlorat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
3·773	63·62	31·58	50·24
7·265	60·56	39·39	48·31
14·9	56·1	97·12	40·34
21·33	53·55		

b) Salze von primären und sekundären Aminen.

Es ist höchstwahrscheinlich, dass die folgenden vier Salze in Pyridin einer Solvolyse unterliegen, da die Äquivalentleitfähigkeiten, z. B. für die entsprechenden Pikrate, bei höheren Verdünnungen sich mehr und mehr den Werten für Pikrinsäure (Pyridoniumpikrat) nähern. Extrapolation der Äquivalentleitfähigkeiten auf unendliche Verdünnung liefert für Diäthylammonium- und Äthylammoniumpikrat Endwerte, die praktisch identisch mit dem Λ_∞-Wert für Pyridoniumpikrat sind. Es ist daher anzunehmen, dass die Salze der mono-, di- (und wahrscheinlich auch tri-) substituierten Ammonium-

basen in Pyridin solvolysiert sind. (Ob für die Piperidoniumsalze auch eine Solvolyse vorliegt, lässt sich auf Grund der vorliegenden Messungen nicht sicher entscheiden.) Aber erst bei höheren Verdünnungen verläuft diese Reaktion vollständig nach rechts im Sinne der folgenden Gleichung:

$$R_2NH.HPi + C_5H_5N \rightleftarrows R_2NH + C_5H_5N.HPi.$$

12. Diäthylammoniumpikrat $(C_2H_5)_2NH_2[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. Mol.-Gew. 302·15 (Tabelle 15).

Zwei Grundlösungen. Eigenleitfähigkeit des Pyridins $6·2 \cdot 10^{-8}$ und $6·31 \cdot 10^{-8}$, maximal 4·08 %.

Tabelle 15. Diäthylammoniumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
2·842	52·24	24·26	37·81
5·472	49·08	34·75	35·21
6·143	47·82	51·41	32·08
11·22	44·3	64·13	30·48
11·83	43·41	73·16	29·31
16·08	41·35	158·1	24·73
23·79	38·31		

13. Diäthylammoniumchlorid $(C_2H_5)_2NH_2Cl$. Mol.-Gew. 109·57 (Tabelle 16).

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $4·11 \cdot 10^{-8}$, maximal 10·14 %.

Tabelle 16. Diäthylammoniumchlorid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
5·188	7·015	43·41	2·603
9·988	5·206	54·15	2·345
20·48	3·732	133·6	1·598
29·34	3·132		

14. Äthylammoniumpikrat $(C_2H_5)NH_3[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. Mol.-Gew. 274·11 (Tabelle 17).

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $4·38 \cdot 10^{-8}$, maximal 2·66 %.

Tabelle 17. Äthylammoniumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
3·051	52·44	25·54	38·94
5·876	49·17	31·84	37·17
12·08	44·62	78·56	30·31
17·26	41·95		

15. Piperidoniumpikrat $C_5H_{10}NH.H[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
Mol.-Gew. 314·15 (Tabelle 18).

Reinstes Piperidin „Kahlbaum" wurde zu einer heissen benzolischen Lösung von Pikrinsäure hinzugegeben. Durch Kühlen der Lösung wurde das Salz herausgefällt. Es wurde aus Alkohol umkristallisiert und im Vakuum scharf getrocknet.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Pyridins $5·5 \cdot 10^{-8}$, maximal 4·62%.

Tabelle 18. Piperidoniumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
2·103	54·08	17·60	40·86
4·048	51·29	21·95	39·03
8·302	46·76	54·13	31·47
11·89	44·1		

16. Pyridoniumpikrat $C_5H_5N.H[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
Mol.-Gew. 308·16 (Tabelle 19).

Zwei Stammlösungen wurden hergestellt, eine durch Einwaage von Pikrinsäure, die andere durch Einwaage von Pyridoniumpikrat.

Die Pikrinsäure wurde aus reinem Benzol umkristallisiert, zuerst über Schwefelsäure und dann bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Säure löste sich unter starker Gelbfärbung und Bildung des Pyridoniumpikrats.

Die Herstellung des Pyridoniumpikrats erfolgte durch Hinzufügen des Pyridins zu einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure. Zur Reinigung wurde es aus Alkohol-Wassergemischen umkristallisiert und dann im Vakuum scharf getrocknet.

Eigenleitfähigkeit des verwendeten Lösungsmittels $8·02 \cdot 10^{-8}$ und $6·45 \cdot 10^{-8}$, maximal 3·7%.

Tabelle 19. Pyridoniumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
4·177	49·97	23·62	37·12
6·157	48·31	26·76	35·81
8·04	46·00	33·39	34·13
12·63	42·8	34·94	33·62
16·49	40·26	43·59	31·69
18·09	39·66	92·32	26·52

c) Anorganische Salze.

17. Lithiumpikrat $Li[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
Mol.-Gew. 234·98 (Tabelle 20).

Zwei Stammlösungen. Eigenleitfähigkeit des Pyridins 5·17 · 10^{-8} und 9·29 · 10^{-8}, maximal 4·77 %.

Tabelle 20. Lithiumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
3·681	42·3	19·58	31·45
4·504	41·18	20·81	30·99
7·09	39·05	24·41	29·79
9·235	36·75	30·80	27·83
13·23	34·36	38·42	26·20
14·53	33·71	60·21	22·92
		94·74	19·62

18. Natriumpikrat $Na[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
Mol.-Gew. 251·04 (Tabelle 21).

Es wurden drei Stammlösungen hergestellt. Eigenleitfähigkeit des Pyridins 3·32 · 10^{-8}, 4·91 · 10^{-8} und 7·15 · 10^{-8}, maximal 5·55 %.

Tabelle 21. Natriumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
2·02	41·38	30·02	20·25
3·89	36·80	33·16	19·4
3·963	36·59	41·37	17·88
7·605	31·34	43·00	17·83
7·632	31·40	63·63	15·4
7·974	30·84	79·38	14·15
14·64	25·76	102·00	12·70
15·65	25·08	195·7	9·95
22·41	22·28		

19. Kaliumpikrat $K[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
Mol.-Gew. 267·14 (Tabelle 22).

Zwei Grundlösungen. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels 5·96 · 10^{-8} und 7·83 · 10^{-8}, maximal 4·89 %.

Tabelle 22. Kaliumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
3·058	49·78	22·91	32·89
4·051	47·29	25·59	32·25
5·89	45·28	31·92	30·03
7·798	42·55	33·89	29·32
12·07	39·16	42·28	27·4
15·99	36·16	78·7	22·4
17·29	35·78	104·26	20·39

20. Silberpikrat $Ag[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
Mol.-Gew. 335·92 (Tabelle 23).

Zwei Grundlösungen. Eigenleitfähigkeit des Pyridins 4·19·10⁻⁸ und 4·3·10⁻⁸, maximal 1·83%.

Tabelle 23. Silberpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
3·569	62·86	20·18	59·03
4·786	62·39	20·8	59·13
6·87	62·04	25·95	58·24
9·815	61·3	29·86	57·53
14·06	60·37	63·98	54·1
14·09	60·33		

21. Silbernitrat $AgNO_3$.
Mol.-Gew. 169·89 (Tabelle 24).

Reinstes Silbernitrat „Kahlbaum, zur Analyse“ wurde aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert und bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd scharf getrocknet.

Zwei Stammlösungen. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels 4·27·10⁻⁸ und 8·05·10⁻⁸, maximal 1·44%.

Tabelle 24. Silbernitrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
7·158	76·18	29·27	67·97
7·411	76·73	31·11	67·5
14·26	73·33	41·91	64·85
14·69	73·13	62·01	61·21
21·02	70·62	77·36	59·04
		190·8	49·83

Die obigen Werte liegen etwas höher als diejenigen von Gibbons und Getman[1]), da aber diese Autoren ihre Messungen nur zur Bestimmung der Ionenkonzentration ausführten, so können sie wohl nur als orientierende Werte betrachtet werden. Die kürzlich ausgeführten Messungen von Müller, Griengl und Mollang[2]) zeigen keine Übereinstimmung mit unseren Werten. Sie weisen auch untereinander ganz beträchtliche Schwankungen auf. Da sie mit einer Eigenleitfähigkeit des Pyridins von 1·6·10⁻⁷ ausgeführt wurden, sind sie bei hohen Verdünnungen mit viel zu grossen Korrekturen behaftet. In der

[1]) Gibbons und Getman, J. Am. chem. Soc. **36**, 1630. 1914. [2]) Müller, Griengl und Mollang, Monatsh. Ch. **47**, 83. 1926.

folgenden Tabelle sind die Äquivalentleitfähigkeiten von MÜLLER, von GIBBONS und GETMAN und auch einige Werte von ANDERSON[1]) mit den unserigen verglichen.

Äquivalentleitfähigkeitswerte von Silbernitrat.

Verdünnung in Liter pro Mol.	Λ_v GIBBONS und GETMAN[3])	Λ_v ANDERSON[1])	Λ_v MÜLLER[2])	Λ_v WALDEN, AUDRIETH und BIRR
12000	—	—	66·40	76·0
10000	73·50	—	—	75·2
6000	—	—	64·46	72·2
1000	54·13	—	—	56·4
900	—	—	49·71	55·4
500	—	47·63	—	49·2
100	33·85	34·49	—	—

22. Natriumjodid *NaJ*.

Mol.-Gew. 149·92 (Tabelle 25).

Eine Messreihe. Eigenleitfähigkeit des Pyridins $4·81 \cdot 10^{-8}$, maximal 1·19%.

Tabelle 25. Natriumjodid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
6·317	61·71	52·86	44·77
12·17	57·74	65·93	42·58
24·94	51·98	162·6	33·8
35·72	48·61		

Die Grenzleitfähigkeit $\Lambda_\infty = 71·85$, extrapoliert mit Hilfe des Quadratwurzelgesetzes, stimmt gut überein mit dem von ULICH[4]) korrigierten Grenzwert von DUTOIT und DUPERTHUIS[5]). ANDERSON[6]) gibt Leitfähigkeitswerte bei einigen höheren Verdünnungen, die mit den obigen Werten in nur annähernder Übereinstimmung sind.

Natriumjodid.

$V =$	10000	1000
$\Lambda_{gef} =$	59·15	38·55
$\Lambda_{\text{ANDERSON}} =$	56·70	39·55

Λ-Werte bei runden Konzentrationen.

In Tabelle 26 sind die Äquivalentleitfähigkeiten bei runden Konzentrationen zwischen 1000 und 50000 Litern zusammengestellt. Die

[1]) ANDERSON, J. physical Chem. **19**, 753. 1915. [2]) Vgl. Anm. 2, S. 348. [3]) Vgl. Anm. 1, S. 348. [4]) ULICH, Über die Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen, S. 25, Gebrüder Borntraeger, Berlin 1926. [5]) DUTOIT und DUPERTHUIS, J. Chim. Physique **6**, 699, 727. 1908. [6]) ANDERSON, J. physical Chem. **19**, 753. 1915.

Äquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung wurden durch Extrapolation mit Hilfe des Quadratwurzelgesetzes bestimmt. Wo Extrapolation wegen der Schwäche des Salzes nicht möglich war, wurden die Grenzleitfähigkeiten annähernd unter Annahme des Gesetzes der unabhängigen Wanderung der Ionen berechnet. Diese Werte sind in der Tabelle eingeklammert.

Angegeben in der Tabelle sind auch Daten für einige von Mathews und Johnson[1]) gemessene Salze (mit * notiert). Diese Messungen sind in Pyridin von geringer Eigenleitfähigkeit gemacht worden und sind für unsere Zwecke brauchbar.

Die Daten der gemessenen Salze sind graphisch dargestellt in den Fig. 1 und 2.

Tabelle 26.

Λ-Werte bei runden Konzentrationen in Pyridin. $t = 25°$ C.

Salz $v =$	∞	50000	20000	10000	5000	2000	1000
Tetramethylammoniumpikrat	75·50	70·9	68·2	65·2	61·0	53·25	47·0
Tetraäthylammoniumpikrat	72·00	68·1	65·9	63·35	59·8	53·7	48·2
Tetraäthylammoniumchlorid	85·00	75·65	70·3	64·3	56·3	44·4	—
Tetraäthylammoniumbromid	87·00	78·8	74·9	68·4	61·05	50·1	—
Tetraäthylammoniumjodid	86·1	79·6	76·4	71·65	65·8	56·05	48·2
Tetraäthylammoniumnitrat	91·1	82·4	78·2	73·0	66·15	55·3	47·0
Tetraäthylammoniumperchlorat . . .	85·7	79·9	76·5	72·6	67·05	58·15	—
Tetrapropylammoniumpikrat	63·65	59·95	57·85	55·45	52·1	46·65	42·0
Tetrapropylammoniumperchlorat . .	77·5	71·8	68·55	64·8	59·65	51·5	44·5
Tetra-iso-amylammoniumpikrat . . .	56·45	53·2	51·3	49·3	46·4	41·3	—
Tetra-iso-amylammoniumperchlorat.	70·7	65·55	62·4	58·95	54·1	46·3	40·1
Diäthylammoniumpikrat	60·8	53 55	49·5	44·9	39·7	32·2	27·35
Diäthylammoniumchlorid	(74)	—	7·3	5·25	3·8	2·5	1·9
Äthylammoniumpikrat	60·7	54·1	50·2	45·8	40·8	33·8	—
Piperidoniumpikrat	61·9	54·3	50·0	45·5	39·9	32·1	—
Pyridoniumpikrat	60·8	53·5	49·2	44·5	38·7	30·5	—
Lithiumpikrat.	52·00	45·0	41·05	36·5	31·25	24·3	—
Natriumpikrat	(57·75)	41·3	34·9	29·15	23·3	16·9	12·75
Kaliumpikrat	60·5	51·7	46·4	41·0	34·3	26·0	20·6
Silberpikrat.	66·0	63·75	62·5	61·1	59·15	55·3	—
Silbernitrat	85·3	80·75	78·1	75·2	70·95	63·2	56·4
Natriumjodid	71·85	66·2	62·9	59·15	53·9	45·2	—
Silberchlorid*.	(79)	—	3·7	3·1	2·8	2·5	2·3
Silbercyanid*.	—	—	—	10·6	9·1	8·3	8·2
Silberrhodanid*	(84?)	—	17·7	12·8	9·2	6·3	4·5
Silbersulfat*	(78?)	—	34·0	21·8	14·4	8·3	5·6

[1]) Mathews und Johnson, J. physical Chem. **21**, 294. 1917.

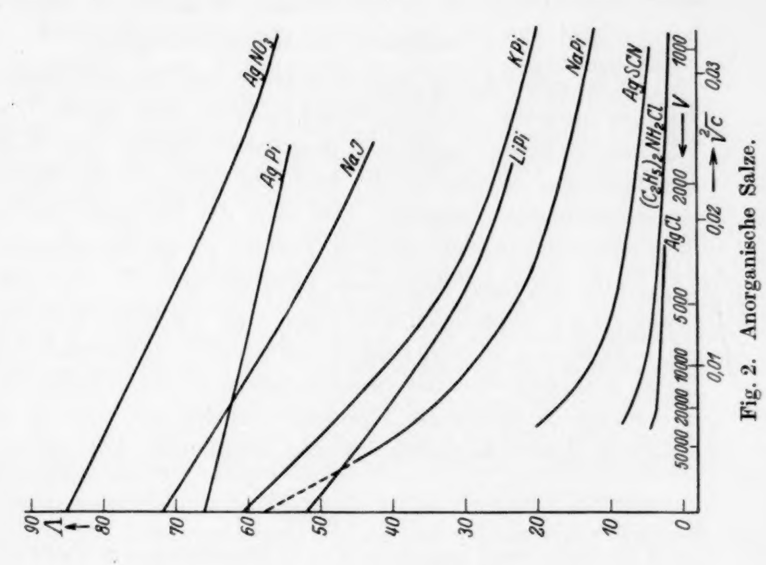


Fig. 2. Anorganische Salze.

Fig. 1. Salze der tetraalkylierten Ammoniumbasen und Pyridinpikrat.

Theoretischer Teil.

1. Ermittlung der Grenzleitfähigkeit.

Es ist schon früher gezeigt worden, dass das empirisch gefundene Kohlrausch'sche Quadratwurzelgesetz[1]), das durch Debye und Hückel[2]) später theoretisch begründet wurde, auf nichtwässerige Lösungsmittel anwendbar ist und eine Methode zur Ermittlung der Grenzleitfähigkeit darstellt. Um auch die Gültigkeit dieses Gesetzes in Pyridin zu prüfen, sind in Tabelle 27 die gemessenen Λ-Werte (Λ_{gef}) mit den nach der Quadratwurzelformel $\Lambda_\infty - \Lambda_v = a\sqrt{c}$ berechneten (Λ_{ber}) verglichen; und zwar wird Tetraäthylammoniumpikrat ($\Lambda_\infty = 72{\cdot}00$, $a = 865$) als typisch starkes Salz für diesen Zweck gewählt. Unter V sind die Verdünnungen in Litern pro Mol angegeben, während in der fünften Spalte die Abweichungen der berechneten von den gemessenen Äquivalentleitfähigkeiten dargestellt sind.

Tabelle 27.

Prüfung des Quadratwurzelgesetzes an Tetraäthylammoniumpikrat bei 25° C in Pyridin.

Stamm-lösung	$V = \frac{1}{C}$	Λ_{gef}	Λ_{ber}	Differenz
2	33945	67·3	67·3	0·0
3	22160	65·9	66·2	− 0·3
1	20014	66·2	65·9	+ 0·3
2	17631	65·5	65·5	0·0
3	11504	63·9	63·9	0·0
1	9760	63·2	63·3	− 0·1
2	8598	62·7	62·7	0·0
1	6813	61·6	61·5	+ 0·1
2	6003	60·9	60·8	+ 0·1
3	5585	60·5	60·4	+ 0·1
1	4604	59·3	59·2	+ 0·1
2	4057	58·6	58·4	+ 0·2
3	3893	58·3	58·1	+ 0·2
2	3253	57·1	56·8	+ 0·3
2	1319	50·6	48·2	+ 2·4

[1]) Vgl. Walden und Ulich, Z. physikal. Ch. **114**, 297. 1925. Walden, Ulich und Busch, Z. physikal. Ch. **123**, 455. 1926. Walden und Busch, Z. physikal. Ch. (A) **140**, 103. 1929. Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 269. 1929. **153**, 1. 1931. [2]) Debye und Hückel, Physikal. Z. **24**, 320. 1923.

Die Tabelle bestätigt die Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes in Pyridin. Das gleiche Ergebnis erhält man bei der Prüfung der weiteren gemessenen Salze, mit Ausnahme der sehr schwachen Salze, wie z. B. Diäthylammoniumchlorid und Silberchlorid. Für diese Salze ist eine direkte Extrapolation der Grenzleitfähigkeit nicht möglich, weil die Gültigkeit des Gesetzes erst bei Verdünnungen beginnt, die experimentell nicht mehr zu erreichen waren.

Im Falle der Halogenide des Tetraäthylammoniums liegen die gemessenen Werte bei den höchsten Verdünnungen etwas zu niedrig. Die Kurven zeigen eine deutliche Neigung zu der Abszisse. Ob es sich hier um eine reelle Abweichung handelt, oder ob diese Differenzen von Messfehlern herstammen, lässt sich nicht einwandfrei entscheiden. Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass die abgezogenen Eigenleitfähigkeiten des Lösungsmittels zu gross waren, da sich diese Grösse durch Salzzusatz eventuell verändern könnte. Sollte es sich tatsächlich um eine Biegung der Kurve handeln, so würde dies im Einklang mit der DEBYE-HÜCKEL-ONSAGERschen Theorie stehen, die viel niedrigere Werte für die Neigungswinkel der Grenzgeraden für schwache Salze fordert, als in Pyridin gefunden sind. Eine eingehende Prüfung dieser Möglichkeit durch Messungen bei den erforderlichen hohen Verdünnungen ist experimentell jedoch nicht mehr sicher durchführbar.

Nach WALDEN[1]) lässt sich die untere Grenze für die Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes durch die Formel[2]) $\varepsilon\sqrt[3]{v}=k$ berechnen. Oberhalb dieser Verdünnung wird angenommen, dass Salze in verschiedenen Lösungsmitteln sich in übereinstimmenden Zuständen in bezug auf Dissoziation, Assoziation usw. befinden. Für Pyridin ergibt diese Formel $\sim$ 10000 Liter. Wie die obige Tabelle zeigt, liegt diese Grenze für Tetraäthylammoniumpikrat um $<>$ 8000 Liter.

2. Das KOHLRAUSCHsche Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen.

In Tabelle 28 sind einige Leitfähigkeitswerte bei unendlicher Verdünnung zusammengestellt, die das KOHLRAUSCHsche Gesetz, welches die unabhängige Wanderung der Ionen fordert, auch für Pyridin als Lösungsmittel bestätigt. Die Zahlen entsprechen den Λ_∞-Werten. Die Differenzen zwischen den einzelnen Salzen sind mit Δ bezeichnet.

---

[1]) WALDEN, Z. physikal. Ch. (A) **140**, 104. 1929. [2]) WALDEN, Z. physikal. Ch. **54**, 228. 1905.

Tabelle 28.

	ClO_4'	Pi'	NO_3'
		$\Delta = 19·3$	
$Ag^·$		66·0	85·3
		$\Delta = 6·0$	$\Delta = 5·8$
	$\Delta = 13·7$	$\Delta = 19·1$	
$(C_2H_5)_4N^·$	85·7	72·0	91·1
	$\Delta = 8·2$	$\Delta = 8·35$	
	$\Delta = 13·85$		
$(C_3H_7)_4N^·$	77·5	63·65	
	$\Delta = 6·8$	$\Delta = 7·2$	
	$\Delta = 14·25$		
$(C_5H_{11})_4N^·$	70·7	56·45	

3. Die Stärke der untersuchten Salze.

Wie Walden und Birr[1]) gezeigt haben, können die verschiedenen Lösungsmittel, nach ihrer Fähigkeit, die individuellen Eigenschaften der gelösten Salze auszugleichen oder hervortreten zu lassen, in zwei Gruppen eingeteilt werden:

I. Die nivellierenden Lösungsmittel, wie Wasser, Methyl- und Äthylalkohol. In diesen Solventien sind alle Salze nahezu vollständig dissoziiert und unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander. Zu dieser Gruppe gehört wahrscheinlich auch das flüssige Ammoniak.

II. Die differenzierenden Lösungsmittel, wie Acetonitril, Aceton, Äthylenchlorid und Methyläthylketon. In diesen Lösungsmitteln ist es auf Grund des Verlaufs der Leitfähigkeitskurven möglich, die verschiedenen Salze in wenigstens drei Gruppen einzuteilen: in starke, mittelstarke und schwache Salze. Für die von uns in Pyridin gemessenen Salze sind in Tabelle 29 die Konstanten der Grenzgeraden zusammengestellt. In der Tabelle gibt a die aus den gemessenen Daten berechnete Tangente der Neigungswinkel der Grenzgeraden an. Der a-Wert, den die Debye-Hückel-Onsagersche Theorie fordert, ist in jedem einzelnen Falle ausgerechnet worden und unter a_{theor} angegeben. Diese theoretischen a-Werte sind auf Grund der folgenden Gleichung berechnet:

$$\Lambda_\infty = \Lambda + \left(\frac{0·818 \cdot 10^6}{(DT)^{3/2}} z^2 \Lambda_\infty + \frac{82\,z}{(DT)^{1/2}\eta}\right)\sqrt{c},$$

[1]) Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 304. 1929.

welches für $a_{\text{theor}} = \frac{0{\cdot}818 \cdot 10^6}{(DT)^{3/2}} z^2 \Lambda_\infty + \frac{82\,z}{(DT)^{1/2}\eta}$

ergibt. Da nur 1-1wertige Salze gemessen wurden, gilt in Pyridin ($D = 12{\cdot}5$, $T = 298$, $z = 1$, $\eta = 0{\cdot}008824$) bei 25° C der folgende Ausdruck:

$$a_{\text{theor}} = 3{\cdot}6\,\Lambda_\infty + 152.$$

Tabelle 29. Konstanten der Grenzgeraden.

Salz	Λ_∞	a_{gef}	$\frac{a_{\text{gef}}}{\Lambda_\infty}$	a_{theor}
1. Silberpikrat	66·00	490	7·42	390
2. Tetra-iso-amylammoniumpikrat	56·45	715	12·6	355
3. Tetrapropylammoniumpikrat	63·65	820	12·88	371
4. Tetraäthylammoniumpikrat	72·00	865	12·01	411
5. Silbernitrat	85·3	1010	11·8	459
6. Tetramethylammoniumpikrat	75·5	1030	13·64	424
7. Tetra-iso-amylammoniumperchlorat	70·7	1075	15·2	407
8. Tetrapropylammoniumperchlorat	77·5	1270	16·1	431
9. Natriumjodid	71·85	1270	17·6	411
10. Tetraäthylammoniumperchlorat	85·7	1310	15·3	460
11. Tetraäthylammoniumjodid	86·1	1445	16·8	461
12. Lithiumpikrat	52·0	1550	29·8	339
13. Pyridoniumpikrat	60·8	1630	26·8	371
14. Piperidoniumpikrat	61·9	1675	27·2	375
15. Tetraäthylammoniumnitrat	91·1	1810	18·8	480
16. Tetraäthylammoniumbromid	87·0	1860	21·4	465
17. Kaliumpikrat	60·5	1950	32·2	370
18. Tetraäthylammoniumchlorid	85·0	2070	24·3	459
19. Natriumpikrat	(75·75)	~ 2860	~ 50·0	361
20. Diäthylammoniumchlorid	(74·0)	~ 6875	~ 93·0	418
21. Silberrhodanid	(84·0)	~ 7120	~ 85·0	454
22. Silberchlorid	(79·0)	~ 7530	~ 95·0	436

Der Neigungswinkel a lässt sich auch nach der Ostwald-Walden-Bredig-Regel in der von Walden[1]) angegebenen Form bestimmen:

$$\Lambda_\infty - \Lambda_v = \frac{K}{\varepsilon \cdot \eta \cdot v^{1/2}} = \frac{a}{v^{1/2}},$$

indem man $K = 65{\cdot}7$, $\varepsilon = 12{\cdot}5$ und $\eta = 0{\cdot}008824$ setzt. So findet man für $a = 595$, ein Wert, der nur annähernd für zwei Salze stimmt und ebenso wie die a_{theor} viel zu niedrig für die Mehrzahl der gemessenen Salze ist.

Wie in anderen differenzierenden Lösungsmitteln[1]) weichen die berechneten a-Werte weit von den gemessenen ab. Nur starke Salze

[1]) Walden, Z. physikal. Ch. **108**, 341. 1924. (A) **140**, 104. 1929. Z. anorg. Ch. **115**, 81. 1921.

in nivellierenden Lösungsmitteln geben befriedigende Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Grenzgeraden. Es besteht immerhin die Möglichkeit, dass die ONSAGERsche Gleichung wohl den richtigen a-Wert geben mag, dass es sich aber um einen Teil der Leitfähigkeitskurve handelt, der erst bei sehr hohen Verdünnungen beginnt und experimentell nicht mehr zugänglich ist.

Tabelle 29 zeigt weiter das individuelle Verhalten der einzelnen Salze in Pyridin. Auffallend ist die Stärke des Silberpikrats, dem die anderen Salze, dem Neigungswinkel der Grenzgeraden nach geordnet, erst in weitem Abstand folgen. Ähnlich verhält sich das Silberpikrat in Acetonitril[1]), wo es neben den Tetrapropylammoniumsalzen der stärkste Elektrolyt ist, im Gegensatz zu den Ketonen[1]), in denen es nur zu der Gruppe der mittelstarken Salze gehört. Dieses eigenartige Verhalten des Silberpikrats zeigt den ausserordentlich weitgehenden Einfluss, den das Lösungsmittel auf den gelösten Elektrolyten ausübt, und der bisher durch physikalische Konstanten nicht zu erfassen ist, sondern in dem der chemische Charakter des Lösungsmittels hervortritt. Dagegen gehören die von MATHEWS[2]) gemessenen Silbersalze, das Chlorid und das Rhodanid, zu den schwachen Salzen, während das von uns gemessene Silbernitrat als starkes Salz aufzufassen ist.

Unter den Werten $\frac{a}{\lambda_\infty}$ kommt der individuelle Charakter der einzelnen Salze mehr zum Vorschein. Auffallend ist die starke Verschiebung in der Reihenfolge der Salze, die bei der Anordnung der Salze nach den $\frac{a}{\lambda_\infty}$-Werten gegenüber den a-Werten eintritt. Ordnet man die einzelnen Salze nach den $\frac{a}{\lambda_\infty}$-Werten, so werden die anorganischen Salze schwächer, die organischen stärker, als sie es den a-Werten nach sind. Diese Verschiebung in der Stärke der Salze wäre möglich durch zu hohe Endleitfähigkeiten der organischen Salze, und zwar müsste es sich im wesentlichen um eine zu hohe Beweglichkeit der Kationen handeln, da die gleichen Anionen auch bei den anorganischen Salzen wiederkehren. Eine zu kleine Beweglichkeit der Alkaliionen, mit denen diese Verschiebung auch zu erklären wäre, ist, wie wir weiter unten zeigen werden, sehr unwahrscheinlich. Wir werden auf die soeben angedeuteten Verhältnisse weiter unten zurückkommen.

---

[1]) WALDEN und BIRR, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 269. 1929. **153**, 1. 1931.
[2]) MATHEWS und JOHNSON, J. physical Chem. **21**, 294. 1917.

Um die differenzierenden Fähigkeiten des Pyridins mit anderen Lösungsmitteln zu vergleichen, haben wir für drei typische Salze, Tetraäthylammoniumpikrat, Diäthylammoniumpikrat und -chlorid, die klassischen Dissoziationsgrade bei 2000 Liter Verdünnung in Pyridin mit denen in anderen Lösungsmitteln zusammengestellt. Tabelle 30 zeigt, dass das Pyridin nach seinem Differenzierungsvermögen dem Methyläthylketon nahesteht. Zum besseren Vergleich haben wir das Verhältnis der Dissoziationsgrade in der Tabelle aufgeführt, indem wir den Dissoziationsgrad des Tetraäthylammoniumpikrats in jedem Lösungsmittel gleich 100 setzten.

Tabelle 30[1]).

Verhältnis der Dissoziationsgrade von Tetraäthylammoniumpikrat, Diäthylammoniumpikrat und -chlorid.

Solvens	$(C_2H_5)_4NPi$	$(C_2H_5)_2NH_2Pi$	$(C_2H_5)_2NH_2Cl$
Wasser	0·99 = 100	98	98
Methylalkohol	0·95 = 100	—	97
Äthylalkohol	0·89 = 100	—	99
Acetonitril	0·95 = 100	95	33
Aceton	0·88 = 100	86	11
Methyläthylketon . .	0·85 = 100	61	6
Pyridin	0·74 = 100	72	5
Äthylenchlorid . . .	0·47 = 100	1	~ 0

Der Einfluss der chemischen Natur der Salze auf ihre Stärke geht aus den in Tabelle 31 zusammengestellten α-Werten der anorganischen und tetraalkylierten Ammoniumsalze bei $V = 10000$ Litern hervor. Auffallend gering ist der Einfluss der Molekulargrösse bei den tetraalkylierten Ammoniumionen. Viel stärker ausgeprägt ist der Einfluss der anorganischen Kationen. Sie ordnen sich in der Reihenfolge:

$$Ag > Li > K > Na.$$

Dagegen fanden wir in Acetonitril[2]):

$$Ag > K > Na > Li$$

und in Methyläthylketon[2]):

$$K > Na > Ag > Li.$$

Auffallend ist die Stärke des *Li*-Ions in Pyridin. Für die Anionen ergibt sich folgendes Bild:

---

[1]) Literaturangabe für die in Tabelle 30 angegebenen Salze: WALDEN und BIRR, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 303. 1929. [2]) Siehe WALDEN und BIRR, loc. cit.

Pyridin: $Pi > ClO_4 > J > NO_3 > Br > Cl$,
Acetonitril: $Pi > J > ClO_4 \gtrless NO_3 \gtrless Br > Cl$,
Methyläthylketon: $Pi \gtrless J > ClO_4 > NO_3 > Br > Cl$.

Innerhalb der alkylierten Ammoniumsalze ist die Reihenfolge der Anionen für die Stärke der Salze in den einzelnen Lösungsmitteln durchaus ähnlich. Jedoch wird diese Ordnung durch die chemische Natur des Kations wesentlich beeinflusst. So ist z. B. NaJ ein viel stärkeres Salz als $NaPi$ und ebenso ist $AgCl$ (von Mathews[1]) gemessen) auffallend schwach gegenüber $AgPi$, verglichen mit den entsprechenden Ammoniumsalzen.

Tabelle 31. α-Werte der anorganischen und tetraalkylierten Salze in Pyridin bei $V = 10000$.

	$(CH_3)_4N^\cdot$	$(C_2H_5)_4N^\cdot$	$(C_3H_7)_4N^\cdot$	$(C_5H_{11})N^\cdot$	$Li^\cdot$	$Na^\cdot$	$K^\cdot$	$Ag^\cdot$
Pi' . .	0·864	0·880	0·871	0·873	0·702	0·505	0·677	0·926
J' . . .	—	0·832	—	—	—	0·823	—	—
Br' . .	—	0·786	—	—	—	—	—	—
Cl' . .	—	0·756	—	—	—	—	—	0·039
ClO_4' .	—	0·847	0·836	0·834	—	—	—	—
NO_3 .	—	0·801	—	—	—	—	—	0·882

4. Prüfung des Stokesschen Gesetzes und der Waldenschen Regel.

Schon früher wurde die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes für Pyridin von Ulich[2]) an Hand der Messungen von Dutoit und Duperthuis[3]) für den Temperaturbereich von 0° bis 80° an einigen anorganischen Salzen nachgewiesen. Wir geben nachfolgend die $\lambda_\infty \cdot \eta$-Werte dieser Salze, die innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs als konstant angesehen werden können.

Salz	$\lambda_\infty \cdot \eta$
Kaliumjodid	0·679
Natriumjodid	0·635
Kaliumrhodanid	0·711
Natriumrhodanid	0·654

Vergleichen wir aber die $\Lambda_\infty \cdot \eta$-Werte für die in Pyridin gemessenen Salze mit den Werten, die in anderen Lösungsmitteln gefunden worden sind, so finden wir, dass mit wenigen Ausnahmen fast

[1]) Mathews, loc. cit. [2]) Ulich, Über die Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen, S. 25, Gebrüder Borntraeger, Berlin 1926. [3]) Dutoit und Duperthuis, J. Chim. Physique 6, 669, 727. 1908.

alle Zahlen zu hoch liegen. Auffallend sind besonders die grossen Abweichungen für die tetraalkylierten Ammoniumsalze, für die das Produkt der Grenzleitfähigkeit (Λ_∞) und der inneren Reibung (η) in den meisten der bisher genauer untersuchten Lösungsmittel sich als ziemlich konstant erwiesen hatte. Wir haben in Tabelle 32 die $\lambda_\infty \cdot \eta$-Werte in Pyridin mit den in anderen Lösungsmitteln[1]) gefundenen Werten zusammengestellt, um durch Vergleich dieser Werte Anhaltspunkte für die anormal sich verhaltenden Ionen zu finden.

Tabelle 32.

$\Lambda_\infty \cdot \eta$-Werte in Pyridin und anderen Lösungsmitteln bei 25° C.

Salz	Pyridin		Methylalkohol[2])	Äthylalkohol[2])	Aceton[2])	Methyläthylketon[2])	Acetonitril[2])	Andere Lösungsmittel
	Λ_∞	$\Lambda_\infty \cdot \eta$						
$N(CH_3)_4Pi$ . .	75·5	0·666	0·626	0·585	0·591	0·578	0·586	
$N(C_2H_5)_4Pi$ . .	72·0	0·635	0·563	0·563	0·563	0·563	0·563	
$N(C_3H_7)_4Pi$ . .	63·65	0·562	—	—	0·500	0·504	0·501	
$N(C_5H_{11})_4Pi$.	56·45	0·498	—	—	0·465	0·465	0·449	
$N(C_2H_5)_4ClO_4$	85·7	0·756	0·665	—	0·660	0·636	0·655	
$N(C_3H_7)_4ClO_4$	77·5	0·684	—	—	0·599	0·577	0·593	N_2H_4 [3]), 0·837
$N(C_5H_{11})_4ClO_4$	70·7	0·624	—	—	0·564	0·538	0·541	
$N(C_2H_5)_4Cl$ . .	85·0	0·750	0·577	0·533	0·628	0·553	0·601	N_2H_4 [3]), 0·907
$N(C_2H_5)_4Br$ . .	87·0	0·767	0·600	0·554	—	0·602	0·625	N_2H_4 [3]), 0·945
$N(C_2H_5)_4J$. . .	86·1	0·760	0·630	0·586	0·662	0·620	0·643	N_2H_4 [3]), 0·932
$N(C_2H_5)_4NO_3$.	91·1	0·804	0·626	0·571	—	0·625	0·653	
Piperidonium *Pi*	61·9	0·546	0·586[5])	0·559[6])	0·556[7])	—	0·587[8])	
LiPi	52·0	0·459	0·483	0·463	0·477	0·465	0·476	
NaPi	(57·75)	0·510	0·517	0·503	0·484	0·487	0·507	
KPi	60·5	0·534	0·559	0·537	0·487	0·523	0·552	
AgPi	66·0	0·582	0·542	0·497	—	0·527	0·558	
$AgNO_3$	85·3	0·753	0·605	0·504	—	0·589	0·648	NH_3, 0·752[4])
NaJ	71·85	0·634	0·584	0·525	0·583	0·544	0·587	N_2H_4 [3]) 1·03; NH_3, 0·785[4])

[1]) Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 305. 1929. **153**, 43. 1931. [2]) Die in Tabelle 32 angegebenen $\Lambda_\infty \cdot \eta$-Werte sind nach den Daten von Walden und Birr berechnet worden. Vgl. Z. physikal. Ch. (A) **153**, 48. 1931. [3]) Hilgert, Diss., Rostock 1932. [4]) Berechnet nach den Λ_∞-Werten von Franklin und Kraus. Vgl. Am. chem. J. **23**, 277. 1900. **24**, 83. 1900. J. Am. chem. Soc. **27**, 191. 1905. [5]) Berechnet aus den nach dem Quadratwurzelgesetz extrapolierten Messungen von Walden, Bull. Acad. Petersburg **1913**, 571. [6]) Berechnet nach den Messungen von Goldschmidt, Z. physikal. Ch. **91**, 46. 1916 und Walden, Bull. Acad. Petersburg **1913**, 571. [7]) Berechnet nach Walden, Bull. Acad. Petersburg, loc. cit. [8]) Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 309. 1929.

Untersuchen wir im einzelnen das Verhalten des Produktes $\Lambda \cdot \eta$ in den verschiedenen Lösungsmitteln, so erhalten wir folgendes Bild: Die Pikrate und Perchlorate der tetraalkylierten Ammoniumionen liefern in Pyridin mit sehr geringer Abweichung für die einzelnen Salze einen 11·3% zu hohen Wert gegenüber den anderen Solventien. Die Abweichungen für die Halogenide des Tetraäthylammoniumions sind nicht so genau anzugeben, da die Produkte für diese Salze von Lösungsmittel zu Lösungsmittel sich sehr stark verändern. Vergleicht man aber die Werte für die Halogenide in Pyridin mit denjenigen in Methylalkohol und Methyläthylketon, in denen die Werte nahezu gleich sind, so ist das Produkt in Pyridin um 12·2 bis 13·3% höher als in den beiden genannten Lösungsmitteln. Das gleiche gilt für das Produkt des Tetraäthylammoniumnitrats. Führen wir hier ebenfalls den Vergleich mit Methylalkohol und Methyläthylketon durch, so finden wir in Pyridin eine Erhöhung des Produktes um 12·9%.

Dagegen verhalten sich die von uns gemessenen Alkali- und Silbersalze viel regelmässiger. Die $\Lambda \cdot \eta$-Werte in Pyridin passen sich gut den in anderen Solventien gefundenen Werten an. Eine geringe Erhöhung scheint für Natriumjodid und Silbernitrat vorzuliegen.

Diese zu hohen $\Lambda \cdot \eta$-Werte können entweder durch zu grosse Beweglichkeit der Kationen oder der Anionen, oder beider Ionen in Pyridin erklärt werden. Da Pyridin ein nichtassoziiertes Lösungsmittel ist, so entfällt jeder Grund zu der Annahme, dass die gemessene Viscosität nicht in ihrer vollen Grösse die Beweglichkeit der Ionen beeinflusst, wie man es in den assoziierten Lösungsmitteln Wasser und Methylalkohol[1]) zur Erklärung der Abweichungen der kleinen Ionen vom Stokesschen Gesetz tun kann. Gegen die Annahme, dass beide Ionen in Pyridin zu schnell wandern, spricht der Befund, dass die $\Lambda \cdot \eta$-Werte der Alkalipikrate nicht sehr von den Werten, die in anderen Lösungsmitteln gefunden sind, abweichen. Sollten alle Ionen im allgemeinen zu schnell in Pyridin wandern, so würde man auch bei diesen Salzen entsprechend höhere $\Lambda \cdot \eta$-Werte erwarten. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass es sich um das abnorme Verhalten einzelner Ionen in Pyridin handelt. Auf Grund der vorliegenden Daten möchten wir annehmen, dass hauptsächlich die tetraalkylierten Ammoniumionen eine zu grosse Beweglichkeit in Pyridin haben. Für diese Annahme sprechen folgende Tatsachen:

---

[1]) Ulich und Birr, Z. angew. Ch. **41**, 445. 1928.

I. Die Pikrate und Perchlorate der alkylierten Ammoniumionen weisen einen um 11·3% zu hohen $\Lambda \cdot \eta$-Wert gegenüber den anderen Solventien auf. Bei den Halogeniden und den Nitraten dieser Ionen ist die Erhöhung, soweit ein Vergleich möglich ist, etwas grösser. Die Pikrate der Alkalimetalle und des Silbers verhalten sich normal. Dagegen weisen die Werte von Natriumjodid und von Silbernitrat einen erhöhten Wert auf. Diese Tatsachen legen den Schluss nahe, dass das Pikration sich normal verhält, ebenso die Alkaliionen. Die Beweglichkeit der tetraalkylierten Ammoniumionen ist dagegen den anderen Lösungsmitteln gegenüber stark erhöht. Ebenso ist die Beweglichkeit der Halogenionen und des Nitrations in Pyridin grösser als in den beiden Vergleichslösungsmitteln Methylalkohol und Methyläthylketon, worauf sowohl die $\Lambda \cdot \eta$-Werte der entsprechenden Salze des Tetraäthylammoniums (13% grössere $\Lambda \cdot \eta$-Werte dieser Salze, Pikrate nur 11%), wie auch die Werte von Silbernitrat und Natriumjodid gegenüber den entsprechenden Pikraten hinweisen.

II. Das Produkt aus der Grenzleitfähigkeit und der inneren Reibung für das Piperidoniumpikrat ist in den einzelnen Lösungsmitteln nicht sehr verschieden. Die Werte schwanken mit nicht sehr grossen Abweichungen um einen Mittelwert. Auch die Messungen an diesem Salz zeigen, dass die Annahme einer zu grossen Beweglichkeit für das Pikration in Pyridin nicht zutreffend ist. Gleichzeitig können wir auf eine normale Beweglichkeit des Piperidoniumions schliessen.

III. Wir hatten schon weiter oben auf die auffällige Verschiebung im Stärkeverhältnis der Salze hingewiesen, die eintritt, wenn man die Salze statt nach dem Neigungswinkel der Grenzgeraden nach den Werten: Neigungswinkel/Λ_∞ ordnet. Nach dieser Ordnung werden die Salze der tetraalkylierten Ammoniumbasen stärker, die anorganischen Pikrate schwächer (vgl. Tabelle 29). Nicht geändert bzw. stärker werden Natriumjodid und Silbernitrat. Auch diese Erscheinungen lassen sich zwanglos unter der obigen Annahme einer zu grossen Beweglichkeit der substituierten Ammoniumionen, der Halogenionen und des Nitrations erklären.

IV. Die Annahme, dass die zu grossen Beweglichkeiten in Pyridin eine Erklärung in chemischen Umsetzungen der Ionen mit dem Lösungsmittel finden könnten, ist nicht zutreffend. Es würde sich hauptsächlich um eine salzartige Bindung des basischen Lösungsmittels Pyridin von den Nitrogruppen des Pikrations handeln, die dann die Leitfähigkeit erhöhen würde, wie es in anderen basischen Lösungsmitteln

beobachtet worden ist[1]). Dem widersprechen sowohl die experimentellen Daten über das Leitvermögen von Nitroverbindungen von HANTZSCH[2]) (ebenso unveröffentlichte Messungen des einen von uns über das gleiche Problem) wie auch die unter I. und II. zusammengestellten Tatsachen.

Wir haben daher unter der Annahme, dass sich das Pikration normal verhält, also

$$l_{Pi} \cdot \eta = \mathbf{0{\cdot}267}\,^{3)}; \quad l_{Pi} = \frac{0{\cdot}267}{0{\cdot}008825} = \mathbf{30{\cdot}3}$$

die Ionenbeweglichkeiten in Pyridin ausgerechnet und in Tabelle 33 zusammengestellt.

Tabelle 33. Ionenbeweglichkeiten in Pyridin bei 25°.

Kationen			Anionen		
Ion	l	$l \cdot \eta$	Ion	l	$l \cdot \eta$
$(CH_3)_4N^{\cdot}$	45·2	0·398	Pi'	**30·3**	**0·267**
$(C_2H_5)_4N^{\cdot}$	41·7	0·368	ClO_4'	44·0	0·388
$(C_3H_7)_4N^{\cdot}$	33·35	0·294	NO_3'	49·4	0·436
iso-$(C_5H_{11})_4N^{\cdot}$	26·15	0·231	Cl'	43·3	0·382
$C_5H_5N.H^{\cdot}$	30·5	0·269	Br'	45·3	0·400
$C_5H_{10}NH.H^{\cdot}$	31·6	0·279	J'	44·4	0·392
$Li^{\cdot}$	21·7	0·191			
$Na^{\cdot}$	27·45	0·242			
$K^{\cdot}$	30·2	0·266			
$Ag^{\cdot}$	35·7	0·315			

Eine einwandfreie Prüfung der auf diese Weise berechneten Ionenbeweglichkeiten auf Grund anderer Daten ist bisher nicht möglich. Die Überführungsmessungen von SCHLUNDT[4]) an Silbernitrat bei 18° geben keinen Anhaltspunkt, da sie nur bis zu einer Verdünnung von 40 Litern durchgeführt wurden. GIBBONS und GETMAN[5]) geben eine aus EMK-Messungen extrapolierte Überführungszahl für das Nitration $n_{NO_3'} = 0{\cdot}62$ an. Die Überführungszahlen von GIBBONS und GETMAN zeigen jedoch mit den Messungen von SCHLUNDT bei vergleichbaren Konzentrationen keine Übereinstimmung, ebenso ist die Extrapolation

[1]) Z. B. in Hydrazin, vgl. HILGERT, Diss., Rostock 1932. [2]) HANTZSCH und CALDWELL, Z. physikal. Ch. **61**, 228. 1908. [3]) WALDEN, Z. anorg. Ch. **113**, 13. 1920. WALDEN und BUSCH, Z. physikal. Ch. (A) **140**, 89. 1929. WALDEN und BIRR, loc. cit. [4]) SCHLUNDT, J. physical Chem. **6**, 159. 1902. [5]) GIBBONS und GETMAN, J. Am. chem. Soc. **36**, 1630. 1914.

der Überführungszahl von endlicher auf unendliche Verdünnung mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, so dass eine Berechnung der Ionenbeweglichkeiten auf Grund der Überführungszahl von GIBBONS und GETMAN für das Nitration nur als orientierend betrachtet werden kann. Zum Vergleich stellen wir einige der auf diesem Wege berechneten Ionenbeweglichkeiten mit den von uns angenommenen zusammen.

Ionenbeweglichkeiten, berechnet auf Grund der Annahme:

Ion	$l \cdot \eta_{(Pi)} = 0·267$		$n_{NO'_3} = 0·62$	
	l	$l \cdot \eta$	l	$l \cdot \eta$
Pi'	**30·3**	**0·267**	33·6	0·297
NO'_3	49·4	0·436	**52·9**	**0·467**
$Ag^{\cdot}$	35·7	0·315	32·4	0·286
$(C_2H_5)_4N^{\cdot}$ . .	41·7	0·368	38·2	0·337

Nach den auf Grund des Wertes $n_{NO'_3} = 0·62$ berechneten Ionenbeweglichkeiten wandern beide Ionen in Pyridin zu schnell. Eine endgültige Entscheidung über die Ionenbeweglichkeiten in Pyridin ist nicht möglich, doch möchten wir den von uns beschrittenen Weg zu ihrer Berechnung auf Grund der Konstanz des Produktes $l \cdot \eta$ für das Pikration als den zur Zeit gesichersten ansehen.

In Tabelle 32 sind auch die $\Lambda_\infty \cdot \eta$-Werte für die gemessenen Salze in verschiedenen anderen Lösungsmitteln angegeben. Es ist auffallend, dass in den sogenannten basischen Lösungsmitteln, wie Ammoniak, Hydrazin und Pyridin, die $\Lambda_\infty \cdot \eta$-Werte allgemein sehr hoch sind. Auch in sauren Lösungsmitteln, wie Schwefeldioxid und Chloressigsäure, sind die $\Lambda_\infty \cdot \eta$-Werte hoch. Nur in den sogenannten indifferenten Solventien — aber auch nur für bestimmte Normalsalze — findet man konstante Werte. Natürlich ist das vorhandene experimentelle Material viel zu klein, um eine übersichtliche Folgerung daraus zu ziehen. Immerhin wollen wir betonen, dass es der chemische Charakter des Lösungsmittels ist, der anscheinend hier wieder eine viel wichtigere Rolle spielt, als im allgemeinen angenommen wird.

5. Über das GROTTHUSsche Leitvermögen.

Die vorliegenden Messungen ermöglichen auch die Prüfung der Frage der sogenannten GROTTHUSschen Leitfähigkeit in Pyridin, nach der man für das Pyridoniumion in Pyridin im Vergleich zu anderen

Ionen eine sehr hohe Beweglichkeit erwarten sollte. Die relativ sehr niedrige Leitfähigkeit in unendlicher Verdünnung des Pyridoniumpikrats ($\Lambda_\infty = 60{\cdot}8$) widerspricht jedoch dieser Erwartung, so dass die Notwendigkeit der Annahme einer GROTTHUSschen Leitfähigkeit für das Pyridoniumion in Pyridin entfällt[1]).

Zusammenfassung.

1. Die Dichte und die Viscosität des Pyridins werden bei 25° C bestimmt. Die Eigenleitfähigkeit betrug $\varkappa_{25} \cong 4 \cdot 10^{-8}$.

2. Es werden exakte Leitfähigkeitsmessungen bei 25° C bis zu Verdünnungen $V \cong 50000$ Liter an den folgenden Salzen in Pyridin ausgeführt: Tetramethylammoniumpikrat, Tetraäthylammoniumpikrat, -chlorid, -bromid, -jodid, -nitrat, -perchlorat, Tetrapropylammoniumpikrat, -perchlorat, Tetra-iso-amylammoniumpikrat, -perchlorat, Diäthylammoniumpikrat, -chlorid, Äthylammoniumpikrat, Pyridoniumpikrat, Piperidoniumpikrat, Lithiumpikrat, Natriumpikrat, Kaliumpikrat, Silberpikrat, Silbernitrat, Natriumjodid.

3. Eine Prüfung der Leitfähigkeitswerte erweist die Gültigkeit des KOHLRAUSCHschen Quadratwurzelgesetzes, dessen Anwendbarkeit in Pyridin für starke und mittelstarke Salze bei Verdünnungen um $\sim$ 8000 Litern beginnt.

4. Die Stärke der gemessenen Salze wird an Hand der Konstanten der Grenzgeraden bewertet. Pyridin ist als stark differenzierendes Lösungsmittel zu betrachten. Der Einfluss der Konstitution des Salzes auf die Stärke wird mit Hilfe des klassischen Dissoziationsgrades $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ bestimmt.

5. Die Gültigkeit des KOHLRAUSCHschen Gesetzes der unabhängigen Wanderung der Ionen wird für einige Salze in Pyridin nachgewiesen.

6. Für die Salze der tetraalkylierten Ammoniumionen werden Abweichungen von der WALDENschen Regel in Pyridin gefunden. Es wird gezeigt, dass diese Abweichungen wahrscheinlich auf einem anormalen Verhalten der tetraalkylierten Ammoniumionen beruhen. Unter der Annahme der Konstanz des Produktes $l \cdot \eta$ für das Pikration ($0{\cdot}267$) werden die Ionenbeweglichkeiten in Pyridin berechnet. Die so erhaltenen Werte werden mit Ionenbeweglichkeiten verglichen, die

[1]) WALDEN, Z. Elektrochem. **26**, 72. 1920. Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 19. 1931.

unter Zugrundelegung von Überführungsmessungen (GIBBONS und GETMAN) errechnet wurden.

7. Es wird gezeigt, dass die Annahme einer GROTTHUSschen Leitfähigkeit für das Pyridoniumion nicht notwendig ist.

Es ist dem einen von uns (L. F. AUDRIETH) eine angenehme Pflicht, dem National Research Council, Washington D.C., seinen aufrichtigen Dank auszusprechen für das ihm gewährte International Research Fellowship, wodurch es ihm ermöglicht wurde, die obenstehende Untersuchung auszuführen.

Rostock, Physikochemisches Institut der Universität.

März 1932.

Über Glaselektroden.

Von

S. I. Ssokolof und A. H. Passynsky.

(Aus dem physikalisch-chemischen und kolloidchemischen Laboratorium des Zentralen Forschungsinstituts für Lederindustrie.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 4. 32.)

Das Verhalten der Glaselektroden aus Lithium-, Natrium- und Kaliumglas in alkalischen Lösungen mit *Li*-, *Na*-, *K*-, *Rb*- bzw. *Cs*-Ionen weist darauf hin, dass die Grösse der Abweichungen dieser Elektroden von den normalen Funktionen als Wasserstoffelektrode von den Radien der in Glas- und Wasserphasen sich befindlichen Kationen abhängig ist (ohne die Hydrationshülle mitzurechnen). Solche Abweichungen sind desto kleiner, je kleiner der Radius der Kationen im Glas und je grösser der Radius der sich in der Lösung befindlichen Kationen. Diese Beziehung erklärt sich dadurch, dass die Elektrodenfunktionen des Glases im Zusammenhang mit dem Durchtritt der Kationen aus der Wasserphase in das Glas stehen.

Das Glaselektrodenverfahren zur Bestimmung der Wasserstoffionenaktivität von wässerigen Lösungen hat, mit anderen Methoden verglichen, in mancher Hinsicht wesentliche Vorzüge und findet in letzter Zeit immer mehr Beachtung. Über Glaselektroden und ihre praktische Anwendung gibt es heute schon eine grosse Literatur.

Diese Literatur ist in den späteren Veröffentlichungen[1]) eingehend genug besprochen worden, so dass wir hier auf eine solche Besprechung verzichten können.

Vorliegende Arbeit wurde von uns noch vor dem Erscheinen sehr vieler von den neueren Arbeiten begonnen; der erste Teil unserer Versuche, der sich mit der Herstellung der Elektroden und mit ihrer Vorbereitung befasst, bedeutet deswegen gegenüber dem jetzt bekannten Material nichts Neues, sondern nur seine Bestätigung und eine gewisse Ergänzung durch einige faktische Beobachtungen. Deshalb wird hier von ihm nichts erwähnt. Der zweite Teil unserer Experimente betraf gerade dasjenige Anwendungsgebiet der Glaselektrode, in dem Abweichungen von dem normalen Verhalten beobachtet

---

[1]) A. Rabinowitsch und W. Kargin, Z. physikal. Ch. (A) **143**, 21. 1929. B. Nikolsky und K. Ewstropjew, J. phys. Chem. Moskau **1**, 729. 1930. D. MacInnes und D. Belcher, J. Am. chem. Soc. **53**, 3315. 1931. M. Dole, J. Am. chem. Soc. **53**, 620. 1931.

werden, nämlich das Gebiet der hohen p_H-Werte. Bei der Auswahl dieser Aufgabe liessen wir uns durch die Erwägung leiten, dass gerade Tatsachen, die verschiedene Eigentümlichkeiten und Abweichungen im Verhalten dieser Elektroden im Vergleich zu den gewöhnlichen Wasserstoffelektroden betreffen, ganz besonders geeignet sind, die Erkenntnis des Wirkungsmechanismus dieser Elektroden zu fördern. Als Ergebnis einer solchen Untersuchung erhofften wir ausserdem eine gewisse Erweiterung des Anwendungsgebiets der Glaselektroden, was natürlich auch in praktischer Hinsicht von grosser Wichtigkeit ist.

Experimentelles.

Unsere Apparatur zur Messung der EMK von Ketten, die aus einer Glaselektrode und Hilfselektrode zusammengesetzt sind, zeigte prinzipiell keine Unterschiede von den Apparaturen anderer Autoren, bei denen es sich um eine Kompensationseinrichtung mit elektrostatischem Apparat als Nullinstrument handelt.

Von den zahlreichen, von den verschiedenen Autoren vorgeschlagenen Elektrodenformen[1]) prüften wir nur zwei: das ursprüngliche, von HABER eingeführte Modell in der Form einer am Ende eines Röhrchens ausgeblasenen Kugel und das Modell von MACINNES und DOLE[2]). Beide Formen erwiesen sich als genügend bequem; später lehrte aber die Praxis, dass die kugelförmigen Elektroden, insofern sie mechanisch resistenter sind, längere Zeit dienen.

Unsere Experimente betrafen hauptsächlich das Verhalten der Glaselektroden im alkalischen Gebiet in Abhängigkeit von der Kationenart der Lösung und der Zusammensetzung des Glases, aus dem die Elektrode hergestellt war.

Schon HUGHES[3]) gab eine quantitative Charakteristik der Abhängigkeit des Glaselektrodenpotentials von dem p_H der Lösung für verschiedene Alkalien. Nach seinen Daten beginnen diese Abweichungen von dem linearen Verlauf bei $p_H = 9$. Diese Abweichungen sind aber für verschiedene Alkalien sehr verschieden. Während die Kurven für *LiOH* und *NaOH* mit der Zunahme des p_H der Lösung nach unten umbiegen (die Potentialveränderungen ändern ihr

---

[1]) F. HABER und Z. KLEMENSIEWICZ, Z. physikal. Ch. **67**, 385. 1909. S. E. HILL, J. gen. Physiol. **12**, 813. 1929. A. E. MIRSKY und M. Z. ANSON, J. biol. Chem. **81**, 581. 1929. P. M. KERRIDGE, J. Sci. Instr. **3**, 404. 1926. [2]) D. A. MACINNES und M. DOLE, Ind. eng. Chem. Anal. Ed. **1**, 57. 1929. J. Am. chem. Soc. **52**, 29. 1930. [3]) W. HUGHES, J. chem. Soc. London **1928**, 491.

Vorzeichen), zeigt die Kurve für KOH keine derartige Umbiegung. Es ist auffallend, dass ein Maximum in der Potentialkurve gerade dann fehlt, wenn das Kation der Lösung durch ein Alkalimetall repräsentiert wird, dessen Atomnummer eine höhere ist, als die des zu den Bestandteilen des Glases gehörenden Metalls, z. B. durch Kalium gegenüber Natrium in dem gegebenen Falle. Es war naheliegend anzunehmen, dass bei ähnlich zusammengesetzten Gläsern, die aber nur ein anderes Alkalimetall enthalten, die erwähnten Abweichungen sich anders gestalten werden, nämlich entsprechend dem Verhältnis der Atomnummern der Kationen der Lösung und des Glases.

Zur Nachprüfung dieser Annahme und zur Aufklärung der quantitativen Seite dieser Beziehungen wurden von uns drei Sorten des von Hughs empfohlenen Glases (Calciumsilicat + Alkalisilicat) hergestellt, die sich nur durch das verschiedene Alkalimetall unterschieden[1]). Diese drei Glassorten — Lithium-, Natrium- und Kaliumglas — hatten folgende Zusammensetzung:

Lithiumglas	Natriumglas	Kaliumglas
SiO_2 80%	SiO_2 72%	SiO_2 65%
CaO 10%	CaO 8%	CaO 10%
Li_2O 10%	Na_2O 20%	K_2O 25%

Bei der Auswahl des Verhältnisses der einzelnen Komponenten hat auch das Bestreben mitgewirkt, eine Glassorte mit entsprechenden technischen Qualitäten zu erhalten. Was das Lithiumglas anbetrifft, so hat es im geschmolzenen Zustand geringe Viscosität und zeigt beim Erhitzen sehr bald Entglasung. Wegen dieser Besonderheiten liess sich aus diesem Glas ein Rohr nicht herstellen, so dass die Lithiumglaselektroden durch Auflöten eines Glasstückes auf das Endstück eines gewöhnlichen Glasröhrchens („Druschnaja Gorka", Nr. 23) verfertigt wurden. Nach Erhitzung auf dem Lötbrenner bis zum flüssigen Zustand und nach Verschwinden der Entglasungserscheinungen wurde der am Ende des Röhrchens erhaltene Lithiumglastropfen zu einer dünnwandigen kleinen Kugel ausgeblasen, die im weiteren als Elektrode funktionierte. Aus Natrium- und Kaliumglas wurden Röhrchen hergestellt und dann aus diesen Röhrchen die Kugeln ausgeblasen. In das Innere der Elektroden wurde 1·0 norm. HCl oder 0·1 norm. HCl

[1]) Dem Mitarbeiter des Instituts für Glasindustrie, Herrn Zwjetajef, danken wir hier aufs Beste für die Unterstützung bei der Herstellung dieser Gläser.

eingegossen und eine Kalomelelektrode der von HUGHES empfohlenen Form eingeführt. Die konstante Differenz der Glaselektrodenpotentiale, die aus der Fig. 1 zu ersehen ist, erklärt sich (abgesehen von der Wirkung des Asymmetriepotentials) durch die Unterschiede der Salzsäurekonzentrationen im Inneren der Elektroden.

Vor dem Gebrauch wurden die Elektroden 4 bis 5 Tage lang mit 0·1 norm. Salzsäure behandelt, bis sie in Kontrollösungen konstante Potentiale zeigten.

Vor dem Beginn unserer Grundmessungen im Gebiet der hohen p_H-Werte untersuchten wir das Verhalten unserer Elektroden in sauren Lösungen.

Bei diesen Messungen bedienten wir uns folgender Puffergemische: $HCl + KCl$ (bis zu einem p_H-Wert $= 2$) und Citronensäure $+ Na_2HPO_4$

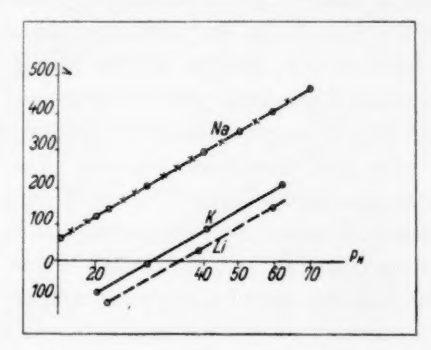


Fig. 1.

(zwischen 2·2 bis 8·0). Vergleichsweise wurde jedesmal auch das Wasserstoffelektrodenpotential in derselben Lösung bestimmt. Die Temperatur der Experimente betrug 16° bis 18° C. Die Resultate sind in Fig. 1 graphisch wiedergegeben.

Im sauren Gebiet sind also die Elektrodenfunktionen aller untersuchten Glassorten vollkommen gleichartig. Die Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von dem p_H der Lösung zeigt einen linearen Verlauf unabhängig davon, was für ein Alkalimetall zu den Bestandteilen des Glases gehört. Die Beobachtungen einiger Autoren, z. B. von MACINNES und DOLE[1]), die den Anlass gaben, von einem ungünstigen Einfluss von Lithium und Kalium zu sprechen, wurden an

[1]) MACINNES und DOLE, loc. cit.

Gläsern mit anderer Zusammensetzung gewonnen und lassen sich deswegen mit unseren Daten nicht vergleichen.

Das Variieren der Alkalimenge im Glase scheint nur in gewissen Grenzen zulässig zu sein. Aus den Experimenten von MacInnes und Dole geht ausserdem hervor, dass die gleichzeitige Gegenwart zweier verschiedener Alkalimetalle im Glas ebenfalls vom negativen Einfluss auf die Elektrodeneigenschaften des Glases ist. Im Falle unserer Gläser wurde dieser Umstand dadurch eliminiert, dass wir sie aus reinen Produkten herstellten.

Besonders interessant und mannigfaltig erwiesen sich die Eigentümlichkeiten im Verhalten der Elektroden aus verschiedenem Glas im Bereich der hohen p_H-Werte dort, wo die Abweichungen von den normalen Wasserstoffunktionen beginnen.

Zur Klarstellung dieser Eigentümlichkeiten wurden Versuche angestellt, in denen die Potentiale der soeben erwähnten Elektroden in alkalischen Lösungen ($LiOH$, $NaOH$, KOH, $RbOH$ und $CsOH$) verschiedener Konzentration gemessen wurden, und zwar ebenfalls parallel den Bestimmungen der Wasserstoffelektrodenpotentiale, aus denen die p_H-Werte dieser Lösungen berechnet wurden. Die Fig. 2, 3 und 4 bringen die graphischen Darstellungen dieser Ergebnisse.

Alle diese Resultate lassen sich folgendermassen summieren. Die Lithiumglaselektrode gibt eine „p_H-Potential“-Kurve mit einem Maximum nur in $LiOH$-Lösung, wobei die Abweichungen von der linearen Abhängigkeit erst oberhalb von 11·4 beginnen. In $NaOH$-Lösungen beginnen die Abweichungen erst oberhalb von 12·5, nehmen, wie auch in anderen Fällen, allmählich zu, bewirken aber bis zu einem p_H von etwa 14 kein Maximum auf der Kurve. In Lösungen von KOH, $RbOH$ und $CsOH$ beginnen die sehr geringen Abweichungen erst nach 13·5.

Die Natriumglaselektrode gibt, wie auch in den Daten von Hughs, eine Senkung der Kurve gegen die p_H-Achse in $LiOH$ und $NaOH$ (in $LiOH$ sind die Abweichungen grösser als in $NaOH$); der Beginn der Abweichungen liegt zwischen 11·0 und 11·4. In den Lösungen von KOH, $RbOH$ und $CsOH$ beginnen die Abweichungen später und zeigen geringere Amplituden, so dass die Kurve nur eine geringe Ablenkung von der Geraden zeigt und kein Maximum aufweist.

Die Kaliumglaselektrode gibt folgendes Bild. Die Kurve zeigt Maxima in $LiOH$ und $NaOH$, der Beginn der Abweichungen verschiebt sich in das Gebiet der p_H-Werte von etwa 10·0. Die KOH-

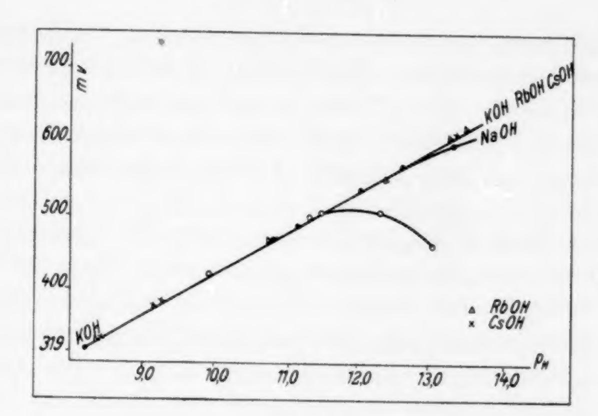


Fig. 2.

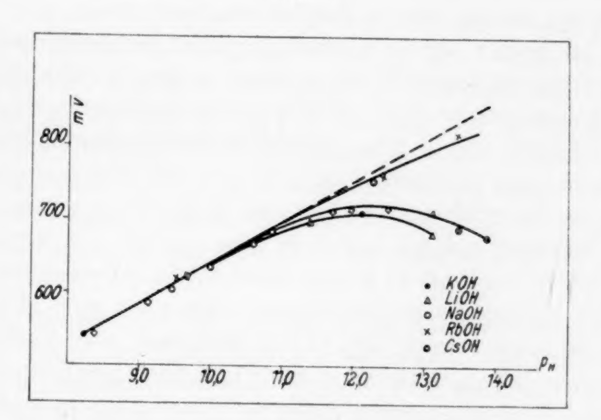


Fig. 3.

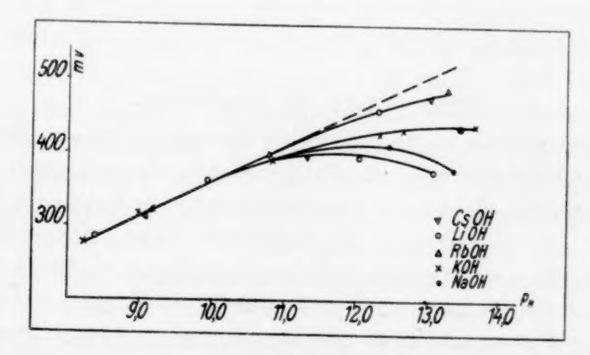


Fig. 4.

Kurve zeigt keinen gemeinsamen Verlauf mit den *RbOH*- und *CsOH*-Kurven, wie bei den anderen Elektroden; sie nähert sich der p_H-Achse und gibt im Gebiet von 12·4 bis 13·7 eine unbedeutende Erhöhung. Für *RbOH* und *CsOH* haben die Kurven eine gleiche Lage und zeigen, etwa von $p_H = 11·0$ an, geringere Abweichungen von dem linearen Verlauf.

Die angeführten Beziehungen lassen leicht eine bestimmte Gesetzmässigkeit erkennen, bei welcher es sich um den Einfluss der Kationenart der Lösung und des Glases (Alkalimetall des Glases) handelt. Die grössten Abweichungen, die zur Ausbildung eines Maximums in der Kurve „p_H der Lösung—Potential" führen, beobachten sich im allgemeinen in Fällen, in welchen das alkalische Kation der Lösung mit demjenigen des Glases zusammenfällt oder eine kleinere Atomnummer hat. Ist in der Lösung nur ein Kation mit einer höheren Atomnummer anwesend, so werden die Abweichungen sofort bedeutend geringer, so dass es zur Ausbildung eines Maximums in der Potentialkurve nicht gelangt. Daraus ergibt sich sofort auch die praktische Schlussfolgerung, dass Gläser, deren Alkalimetallkomponent durch Lithiumoxyd repräsentiert wird, das beste Elektrodenglas für Messungen im Gebiet der hohen p_H-Werte bilden. Die Bestimmungen der p_H mittels Lithiumglaselektrode sind unmöglich nur in Anwesenheit von Lithiumionen und im Gebiet von $p_H = 11·4$ und darüber. In Abwesenheit von Lithium- und Natriumionen sind dagegen sogar bis $p_H = 14·0$ fast gar keine Korrekturen erforderlich. In Anwesenheit von *Na*-Ionen sind die Messungen im p_H-Gebiet von über 12·5 doch möglich, wenn man die Elektrode vorläufig in entsprechenden Standardlösungen kalibriert.

Mit der Lithiumglaselektrode stellten wir ausserdem eine Reihe von Messversuchen in $Ca(OH)_2$-Lösung an, und zwar mit dem Ergebnis, dass auch in diesem Falle praktisch keine Abweichungen beobachtet werden.

Besprechung der Ergebnisse.

Eine einheitliche und vollständige Theorie der Glaselektrode liegt heutzutage noch nicht vor. Es gibt Tatsachen, die sich auf ihre Eigenschaften beziehen, die sowohl quantitativ als auch qualitativ unerklärt erscheinen. Der Aufstellung dieser Theorie muss unseres Erachtens noch ein Stadium vorangehen, das der Sammlung und kritischen Sichtung von neuem Tatsachenmaterial und seiner Ergänzung durch experimentelle Untersuchungen gewidmet wäre. Einige Erwägungen mehr speziellen Charakters und ein Vergleich der von uns beobachteten

Zusammenhänge und des schon Bekannten scheinen uns geeignet, eine gewisse Klärung auf dem Gebiet dieses zweifellos sehr verwickelten Erscheinungskomplexes herbeizuführen.

Es ist vor allem zu betonen, dass eine Erklärung für das Verhalten der Glasmembran als einer Elektrode überhaupt nur dann gegeben werden kann, wenn man als Voraussetzung die Vorstellung von der Einwanderung der Ionen aus der Lösung in das Glas und umgekehrt von ihrer Auswanderung aus dem Glas in die Lösung als Ausgangspunkt gelten lässt.

Diese Voraussetzung bedeutet aber etwas mehr als eine indirekte Schlussfolgerung. Sie ist durch zahlreiche Versuche über die Leitfähigkeit und die Elektrolyse des Glases direkt erwiesen. Von besonderem Interesse sind für uns die Versuche von QUITTNER[1]), in denen es sich um Elektrolyse von Glas mittels einer wässerigen Lösung von Salzen als Anode handelte, wobei gezeigt werden konnte, dass der Elektrizitätstransport auf Kosten der Einwanderung von Wasserstoff- oder Metallionen in das Glas erfolgt. Die elektromotorischen Eigenschaften des Glases und die Einwanderung der Ionen in das Glas gehen dabei einander parallel: Gegenüber bestimmten Ionen sind die Elektrodenfunktionen desto deutlicher ausgesprochen, je grösser bei der Einwanderung in das Glas das prozentische Verhältnis für diese Ionen ist.

Nach den neueren Anschauungen[2]) sind die einfachst zusammengesetzten Gläser als Elektrolyte zu betrachten, deren Anionen (Anionen der Kieselsäuren und ihrer Komplexe mit Calcium) das unbewegliche Skelett abgeben, deren Kationen (Alkalimetalle) aber mehr oder weniger beweglich sind. Beim Durchleiten des elektrischen Stromes sind an dem Elektrizitätstransport nur die Kationen beteiligt. Auch können sie unter gewissen Bedingungen durch andere Kationen, speziell durch Wasserstoffionen, ersetzt werden. Die Versuche von QUITTNER und anderen Autoren[3]) konstatierten ganz bestimmt eine viel leichtere Einwanderung von Wasserstoffionen im Vergleich mit anderen einwertigen Ionen. Dafür sprechen auch die zahlreichen mittelbaren Befunde, die beim Studium des Verhaltens der Glaselektroden erhoben werden. Unbedingtes Überwiegen der Wasserstoffionen sieht man in sauren und schwach alkalischen Lösungen. In

---

[1]) F. QUITTNER, Ann. Physik (4) **85**, 745. 1928. [2]) W. EITEL, Physikalische Chemie der Silicate. 1929. [3]) J. MEYER, Beitr. z. Physiol. **4**, 129. 1930.

stark alkalischen Lösungen, in denen die Wasserstoffionenaktivität gering wird, kann dagegen diese Vorzugsstellung anderen Ionen zufallen, was wohl allem Anschein nach die nächste Ursache für das Auftreten von Abweichungen von den Wasserstoffunktionen der Elektrode bildet.

Es ist nun zu konstatieren, dass es vorläufig unklar bleibt, warum die Permeabilität des Glases für alkalische Ionen von der Wasserstoffionenaktivität der Lösung abhängt und warum sie sich erst bei bestimmten Werten dieser Aktivität zu äussern beginnt. Unterhalb eines Grenzwertes zeigt sie keinen Einfluss auf das Elektrodenpotential, mag die Aktivität der Alkaliionen so gross sein wie sie wolle.

Die Verschiedenheit der Bedingungen des Ionendurchtritts gilt, wie zu erwarten ist, auch für die Reihe der Alkalimetalle. Leider geben die QUITTNERschen Versuche keine weiteren Details hinsichtlich des Durchtrittsgrades bei den Ionen der verschiedenen Alkalimetalle. Deutliche Hinweise in dieser Richtung finden wir in den Versuchen von HUGHS in alkalischen Lösungen und besonders in unseren eigenen Befunden, die sich auf die ganze Reihe der Alkalimetalle beziehen.

Stellen wir die von uns erhaltenen Resultate hinsichtlich der Abhängigkeit des Verhaltens der Glaselektrode im alkalischen Gebiet von der Art der anwesenden Kationen auf der einen Seite, und von der Art des Alkalimetalls des Glases auf der anderen zusammen, so gelangen wir zu der natürlichen Schlussfolgerung, dass bei der Entstehung der verschiedenen Permeabilitätsbedingungen für verschiedene Ionenarten die ausschlaggebende Rolle den räumlichen Beziehungen des Systems Glas—Lösung zukommt. Die hier wirkenden Faktoren sind von zweifachem Charakter. Erstens sind es die Dimensionen der in der Lösung anwesenden Kationen; zweitens die Dimensionen der Zwischenräume im Inneren des Glases (in seinem Kieselsäureskelett), die den Ionen als Durchtrittswege dienen. Der Einfluss des ersten Faktors — der Ionengrösse — äussert sich letzten Endes darin, dass die grössten Abweichungen von den Wasserstoffunktionen der Elektrode gerade die Fälle betreffen, in denen in der Lösung Ionen geringeren Durchmessers anwesend sind, die geringsten Abweichungen dagegen solche, in denen es sich nur um Ionen grösseren Durchmessers handelt. Insofern wir es hier mit einer nichtwässerigen Phase, nämlich mit Glas zu tun haben, fällt hier der effektive Ionenradius mit dem Ionenradius als solchen (ohne seine Hydratationshülle) zusammen. Beim Übertritt aus der wässerigen Phase in das Glas,

müssen die Ionen augenscheinlich ihre Hydratationshüllen verlieren. Auf diese Weise, im Falle der Wasserstoffionen, müssen wir als geltend die Grösse des freien Wasserstoffions, d. h. des Protons, ansehen.

Eine maximal störende Wirkung auf die Wasserstoffelektrodenfunktionen des Glases wird also von Lithiumionen ausgehen, eine minimale und fast gleich grosse von *Rb*- und *Cs*-Ionen.

Was den zweiten Faktor, nämlich die Grösse der Zwischenräume des Glasskeletts — der Durchtrittswege für die Ionen — anbetrifft, so ist es einleuchtend, dass diese Zwischenräume nichts anderes sind als Stellen, die von den zu den Bestandteilen des Glases gehörenden alkalischen Ionen eingenommen werden.

Diese Zwischenräume werden natürlich, je nach der Art dieser Ionen, verschiedene Dimensionen haben müssen. Daraus würde hervorgehen, dass Lithiumgläser im allgemeinen die geringste Durchlässigkeit für Kationen aufweisen werden. Dies scheint auch tatsächlich so zu sein, wenn man als Ursache der beobachteten Abweichungen die Einwanderung metallischer Ionen in das Glas betrachtet. In der Tat konnten von den drei Glassorten die geringsten Abweichungen beim Lithiumglas und die grössten beim Kaliumglas konstatiert werden.

Unter Berücksichtigung der gemeinsamen Wirkung der beiden Faktoren gelangen wir zu einer Interpretation der oben angeführten Abweichungsgrössen und ihrer Beziehungen bei verschiedenen Gläsern und in Anwesenheit von verschiedenen Kationen. In der Tat werden Lithiumgläser, in denen die Dimensionen der den Kationen offenstehenden Zwischenräume den Dimensionen der Lithiumionen entsprechen müssen, stärkere Abweichungen in Lösungen von *LiOH* und bedeutend geringere bei *Na*- und anderen Ionen geben.

Natriumgläser werden aus demselben Grunde für *Li* und *Na* leichter permeabel sein und folglich grössere Abweichungen in *LiOH* und *NaOH* geben usw. Unsere Versuche haben dies alles bestätigt.

Man muss nun berücksichtigen, dass an der Trennungsfläche zweier Phasen, d. h. an der Grenze Glas—Lösung, ganz besondere Bedingungen für die Wanderung der Ionen vorliegen. Beide Phasen sind Dielektrika mit verschiedenen Dielektrizitätskonstanten, so dass man zur Bewertung der Kräfte, die auf die mit Ladungen versehenen Ionen in der unmittelbaren Nähe dieser Trennungsfläche einwirken, die aus der klassischen Elektrostatik bekannte Formel anwenden kann:

$$f = -\frac{e^2}{4a^2 D_1} \cdot \frac{D_2 - D_1}{D_2 + D_1},$$

in welcher f die auf die Ladung e wirkende Kraft, a die Entfernung der Ladung von der Trennungsfläche, D_1 die Dielektrizitätskonstante des Mediums, in dem sich die Ladung befindet und D_2 die Dielektrizitätskonstante des zweiten Mediums bedeuten.

Ist $D_1 < D_2$, so wird die Kraft eine Anziehungswirkung ausüben und umgekehrt. Die Grösse dieser Kräfte kann man durch denjenigen Spannungsgradienten kennzeichnen, der zur Anwendung gelangen muss, um sie ins Gleichgewicht zu versetzen und die Ladung an die Trennungsfläche zu bringen ($f = Ee$). Wie sich aus der Berechnung ergibt, beträgt in solchen Fällen die Grössenordnung des Spannungsgradienten einige Hunderttausend Volt pro Zentimeter[1]).

Die von Quittner in seinen Versuchen angewandten Spannungen lagen gerade in den Grenzen von 200000 bis 600000 Volt/cm.

Mit diesen Berechnungen stimmt auch die Tatsache überein, dass unter den gegebenen Bedingungen vorwiegend eine Einwanderung von einwertigen (*H*, *Na*, *Ag*) Ionen und anscheinend gar kein Eintreten von zweiwertigen (*Ca*, *Ba*, *Zn*, *Cu*) Ionen beobachtet wurde.

Die Gegenwart der angeführten Kräfte an der Grenze zweier Phasen und die vorzugsweise Durchgangsfähigkeit der Wasserstoffionen müssen in dem Vorgang der Veränderung der Oberfläche der frisch hergestellten Elektrode bei Behandlung mit sauren Lösungen eine grosse Rolle spielen.

Zusammenfassung.

1. Die Verfasser untersuchten das Verhalten von Glaselektroden in alkalischen Lösungen, indem sie es mit dem der Wasserstoffelektroden verglichen. Dabei konnte eine bestimmte Gesetzmässigkeit festgestellt werden. Sie betraf die Abweichungen von den normalen Funktionen der Glaselektrode (als einer reversiblen Wasserstoffelektrode) in ihrer Abhängigkeit

a) von der Zusammensetzung des Glases, nämlich von der Art seiner alkalischen Komponente (*Li*, *Na*, *K*) und

b) von der Zusammensetzung der alkalischen Lösung, d. h. von ihrer Kationenart (*Li*, *Na*, *K*, *Rb*, *Cs*).

2. Die grössten Abweichungen gibt die Glaselektrode in Fällen, in denen in der Lösung dasselbe Kation anwesend ist wie im Glas, oder ein Kation mit geringerer Atomnummer. Die Abweichungen, die

---

[1]) W. Ssiementschenko, J. Russ. phys. Soc. **60**, 151. 1928.

durch Ionen mit höheren Atomnummern hervorgerufen werden, sind bedeutend geringer und bewirken in dem Verhältnis des Potentialzuwachses zu dem p_H-Zuwachs niemals eine Änderung des Vorzeichens.

3. Die erhaltenen Resultate liessen sich mit der Vorstellung von dem Durchgang der positiven Ionen durch die Grenze Lösung—Glas als von einer unerlässlichen Bedingung der Elektrodenfunktion einer Glasmembran, zwanglos verbinden. Was den Grad der Durchlässigkeit des Glases und der Durchgangsfähigkeit der Ionen anbetrifft, so erwies es sich, dass sie von der Grösse des Ionenradius abhängen.

Herrn Prof. Dr. N. P. Peskof danken die Verfasser aufs Beste für sein liebenswürdiges Interesse an ihrer Arbeit.

Bücherschau.

Galvanische Elemente und Akkumulatoren, Darstellung der Theorie und Technik nebst Patentregister, von Prof. C. Drucker und Dr. A. Finkelstein. VII und 425 Seiten mit 140 Figuren. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1932. Preis brosch. M. 34.—, geb. M. 36.—.

Die grosse und noch immer in Zunahme begriffene technische Bedeutung der Primär- und Sekundärelemente — es werden jährlich 2 Milliarden Trockenelemente und 60 Millionen Akkumulatorenzellen hergestellt — rechtfertigt die Einzeldarstellung dieses Gebiets. Zudem zeigt das neugeschaffene Werk eine Sonderheit, durch die es sich von allen vorliegenden Büchern ähnlichen Inhalts unterscheidet. Es werden vom Leser keinerlei theoretische Vorkenntnisse vorausgesetzt, vielmehr wird in einfacher, allgemeinverständlicher Sprache sowohl Theorie wie Technik der galvanischen Elemente abgehandelt. Hierbei ist die Darstellung nicht etwa, um das Verständnis zu erleichtern, oberflächlich oder unexakt, sondern es werden alle Fragen in streng wissenschaftlicher Weise diskutiert, und bis zum heutigen Stande der Forschung herangeführt, wobei besonders auf diejenigen Punkte aufmerksam gemacht wird, in welchen die Elemente verbesserungsfähig sind, oder wo die Theorie keine Erklärung für das Verhalten der Zellen zu geben imstande ist. Daher wird der wissenschaftlich gebildete Elektrochemiker das Werk nicht mit weniger Nutzen als der gebildete Laie lesen, und vielleicht mit noch mehr Vergnügen, weil nur er die Darstellungskunst der Verfasser ganz zu würdigen weiss.

Tatsächlich haben zur Zeit nur zwei, höchstens drei Elemente grosse technische Bedeutung: das Zink-Braunstein-Element (Leclanché-Element), der Bleiakkumulator und vielleicht noch der Cadmium-Nickel-Akkumulator. Dementsprechend ist das ganze Werk in vier Teile eingeteilt. Die Kapitel 1 und 2, die sich als Einleitung bezeichnen liessen, bringen die historische Entwicklung der Elementen-Industrie. In diesen sind auch die Elementtypen angeführt, die im Verhältnis zu den genannten dreien nur eine beschränkte Anwendung gefunden haben. Des weiteren werden die allgemeinen Grundbegriffe der Elektrochemie, die Messtechnik und die Theorie der drei wichtigsten Elementtypen, welchen der Hauptteil des Werkes gewidmet ist, abgehandelt. Die nächsten drei Kapitel beschreiben eingehend die Rohstoffe, die Fabrikation und das Verhalten des Leclanché-Elements beim Lagern und im Gebrauch. Diesem zur Zeit interessantesten Elementtypus ist auch der meiste Raum zur Verfügung gestellt. Es folgen zwei entsprechend angeordnete Kapitel über den Bleiakkumulator und dann ein Schlusskapitel, in welchem, der kleineren technischen Bedeutung entsprechend, kürzer der alkalische Akkumulator (Edison- und Cadmium-Nickel-Akkumulator) besprochen wird.

Der Theoretiker wird mit besonderem Genuss die Kapitel 2, 5 und 7 lesen, in denen auch der Fachmann viele neue Anregungen finden wird. Für den Praktiker sind die anderen Kapitel von grösserem Belang, und besonders das über 150 Seiten einnehmende Patentverzeichnis, in welchem die wichtigsten deutschen, englischen und amerikanischen Patente, nach Stichworten sachlich geordnet, aufgeführt sind, so dass man sich mit Leichtigkeit über die Patentliteratur eines bestimmten Gebiets

unterrichten kann. Hinzugefügt werden muss, dass auch im Text des Buches sorgfältig auf die Fachliteratur — sowohl Sammelwerke wie Zeitschriftenartikel — verwiesen wird, so dass man, von der in dem Werk gebotenen Übersicht ausgehend, ohne Schwierigkeiten alle technischen Einzelfragen studieren kann.

Die Darstellung ist knapp und klar, die Ausstattung drucktechnisch wie illustrativ gut. Das Werk ist daher Technikern und Theoretikern, die sich mit dem Elementenbau beschäftigen, aufs wärmste zu empfehlen, und wird darüber hinaus für lange Jahre ein unentbehrliches Nachschlagewerk für alle elektrochemischen Bibliotheken bilden. *Riesenfeld.*

Lehrbuch der anorganischen Chemie, von Heinrich Remy. Bd. I. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1932. Preis brosch. M. 20.—, geb. M. 23.—.

Seit vielen Jahren und von vielen Seiten ist der Wunsch nach einem modernen Lehrbuch der anorganischen Chemie ausgesprochen worden, das der durch das Eindringen physikalischer Begriffe bewirkten Änderung unserer grundlegenden Vorstellungen gebührend Rechnung trägt. Die Scheu vor der mit einer solchen Neubearbeitung des chemischen Materials verbundenen gewaltigen Mühe hat bisher keinen befriedigenden Versuch in dieser Richtung entstehen lassen; nur einzelne Teile des Programms sind gelegentlich ausgeführt worden. Mit begreiflicher Erwartung vertieft man sich darum in den nun erschienenen ersten Band des Lehrbuchs der anorganischen Chemie von H. Remy, in dessen Vorrede ganz im Einklang mit diesen Bestrebungen angekündigt wird, dass der Physik als Hilfswissenschaft eine führende Rolle zuerteilt worden ist. Es sei gleich am Anfang dieser Besprechung betont, dass das Buch die an einen derartigen Versuch zu stellenden Anforderungen erfüllt, und dass wir es daher mit einer sehr wichtigen Bereicherung der deutschen chemischen Lehrbuchliteratur zu tun haben.

Ein wesentliches Kennzeichen des Buches ist, dass über dem berechtigten Bemühen, physikalische Vorstellungen einzuführen, der chemische Standpunkt nicht vernachlässigt worden ist. Der Umfang des gesamten Werkes musste darum grösser sein, als bei den bisher üblichen einbändigen Lehrbüchern, aber auch in einem auf zwei handliche Bände begrenzten Werk wird niemand das Tatsachenmaterial der anorganischen Chemie auch nur einigermassen vollständig zu finden erwarten. Eine Durchsicht lehrt jedoch, dass gerade die wichtigen neueren Fortschritte auf rein chemischem Gebiet von dem Autor verhältnismässig ausführlich, sehr klar und sehr gewissenhaft dargestellt sind. Man gewinnt aus dem Buch den Eindruck, dass er sich jahrelang mit vielen Spezialkapiteln der Chemie genau vertraut gemacht haben muss, um sie nunmehr in einer didaktisch so guten Weise darstellen zu können. Von Abschnitten, die in anderen Lehrbüchern der anorganischen Chemie bisher nicht in so moderner Form zu finden waren, seien als besonders wohlgelungen genannt: Kristallbau und Röntgenstrahlen, Legierungen, Isotopie und Massenspektrographie, Radioaktivität, schwache und starke Elektrolyte, Salzbildung und Neutralisation, Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.

Da der gesamten Einteilung des Buches bereits das natürliche System der Elemente zugrunde gelegt ist, muss vorausgesetzt werden, dass der Leser mit den Grundzügen der anorganischen Chemie vertraut ist; der vorliegende Band bringt zwar an erster Stelle einen Abschnitt über das periodische System, aber dieser kann

naturgemäss nicht für den Anfänger verständlich sein. Auch im übrigen werden an die Vorkenntnisse ungefähr solche Ansprüche gestellt, wie sie der Chemiker nach einer ersten einführenden Vorlesung in die Chemie besitzt. Auch in dieser Hinsicht glauben wir, dass der Autor das didaktisch Richtige getroffen hat, denn ein Lehrbuch der anorganischen Chemie, das auch die primitivsten Kenntnisse vermitteln wollte, würde einen ganz unverhältnismässigen Umfang annehmen müssen, wenn es so tief in die modernen Gebiete einführen wollte, wie es REMY tut. Gute Anfängerlehrbücher besitzen wir auch bereits in grösserer Zahl; was fehlte, war ein Buch, das den Chemiestudenten (im engeren Sinne) jene Kenntnisse in anorganischer Chemie bietet, die nur in Spezialvorlesungen gebracht werden können, nicht aber in einer auch für Mediziner, Biologen usw. bestimmten einführenden Vorlesung. Dabei wird unter anorganischer Chemie von REMY sehr mit Recht auch die anorganische Technologie verstanden, die ein gutes Gegengewicht gegen die notwendigerweise oft etwas abstrakten theoretischen Kapitel des Buches bildet. Ein anderer, den Chemikern älterer und neuerer Schule gewiss ebenfalls sehr willkommener Zug des Buches sind die vielen Tabellen mit zahlreichen Konstanten der einzelnen Elemente und die wohlgelungenen Übersichtskapitel der einzelnen Gruppen.

In dem vorliegenden ersten Band ist nur der Wasserstoff und die sieben Hauptgruppen des natürlichen Systems behandelt, nebst den theoretischen Abschnitten, zu deren Einfügung sich Gelegenheit bot. Erst nach dem Erscheinen des zweiten Bandes, welcher die Nebengruppen enthalten soll, wird ein endgültiges Urteil über das Buch möglich sein; denn erst dann — und noch besser durch die folgende praktische Erprobung — wird sich entscheiden lassen, ob der Autor vielleicht in seinem Bestreben, Chemiker in die Atomphysik einzuführen, etwas zu weit gegangen ist, wenn er lange Abschnitte über die BOHRsche Theorie und namentlich die Spektren der Elemente bietet, die bereits ganz in das Lehrgebiet der Physik gehören. Aber auch wenn gewisse Bedenken, die Referent in diesem Punkte hat, sich als nicht unbegründet erweisen sollten, und auch wenn die Zahl der unbedeutenden Fehler, die er zufällig bemerkt hat und die bei einer ersten Auflage völlig unvermeidlich sind, sich bei genauerem Studium als etwas grösser erweisen sollte, wird dadurch an dem hohen Werte des Werkes nichts geändert werden; es vereinigt in glücklicher Weise die für den heutigen Studenten der Chemie wichtigsten Kapitel der anorganischen Chemie und ihrer Grenzgebiete Technologie, physikalische Chemie, Physik und Kristallographie zu einem äusserst reichhaltigen und doch vorzüglich geordneten Lehrbuch, dem wir weiteste Verbreitung wünschen. *F. Paneth.*

Lehrbuch der anorganischen Chemie, von H. REMY. Bd. II. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1932.

Während die Besprechung des ersten Bandes im Druck ist, wird mir bereits Band II des Lehrbuchs der anorganischen Chemie von HEINRICH REMY zugesandt. Ich möchte mein Referat darum gleich ergänzen durch die Feststellung, dass in diesem Schlussband alle an das Erscheinen des Werkes geknüpften Erwartungen in Erfüllung gegangen sind; denn die gerühmten Vorzüge — Darstellung von einem modernen Standpunkt aus, Mannigfaltigkeit des Inhalts, sorgfältigste Arbeit — treten auch im zweiten Band hervor. Als gutes Beispiel dafür sei etwa der ausführliche Abschnitt über geochemische Fragen genannt. (Die Angabe, dass mehr

als drei Viertel der von der Erde ausgestrahlten Wärme durch radioaktive Vorgänge im Innern gedeckt wird, geht wohl in seiner Bestimmtheit etwas über unser gegenwärtiges Wissen hinaus.) Andere wertvolle Kapitel von allgemeinerem Charakter beschäftigen sich mit den Komplexsalzen des Chroms, Eisens und Kobalts und mit der Radioaktivität des Urans und Thoriums. Jedes Element schliesst mit einer Erörterung „Analytisches“; in diesen Abschnitten könnten vielleicht bei einer künftigen Auflage ein paar modernere Methoden, wie z. B. die Oxychinolinfällungen der Schwermetalle, Erwähnung finden, da sie sehr häufig den von dem Autor genannten alten Verfahren vorzuziehen sind.

Alles in allem ist der Eindruck des Schlussbandes ein so vortrefflicher, dass wir mit noch grösserer Bestimmtheit als in der ersten Besprechung der Überzeugung Ausdruck geben können, dass alle Chemiker dem Autor zu Dank verpflichtet sind für ein ausgezeichnetes neues Lehrbuch der anorganischen Chemie, das sich zweifellos in wenigen Jahren einen grossen Leserkreis erobern wird. *F. Paneth.*

Der Bau des Atomkerns und die Radioaktivität, von G. Gamow. Ins Deutsche übertragen von C. und F. Houtermans. Mit 37 Tabellen und 41 Figuren. S. Hirzel, Leipzig 1932. Preis kart. M. 10.—.

Die Wellenmechanik hat in den letzten Jahren unsere Kenntnisse über den Aufbau der Atomkerne und den Ablauf der spontanen und künstlich erregten Kernprozesse sehr weitgehend gefördert und vertieft. G. Gamow, dem wir einen grossen Teil dieser Fortschritte verdanken, gibt in dem vorliegenden Buch eine Übersicht des derzeitigen Standes der theoretischen Deutungen und ihrer Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden.

Das erste Kapitel zeigt zunächst die Grenzen auf, die der Anwendbarkeit wellenmechanischer Betrachtungen auf den Kern durch das Fehlen einer sichergestellten relativistischen Wellenmechanik gezogen sind. Dann folgt eine Systematik der bisher (vor allem aus der Isotopenforschung) bekannten Atomkerne, ihrer Bindungsenergien (Massendefekte) und ihrer relativen Häufigkeit. Ein Abschnitt über Kernspin und magnetisches Moment bildet den Abschluss dieses Kapitels.

Das zweite Kapitel bringt in gedrängter Übersicht die experimentellen Daten der drei radioaktiven Zerfallsreihen, die Zerfallskonstanten und Energien der α-strahlenden Substanzen (Geiger-Nuttallsche Regel) und die empirische Beziehung zwischen Reichweite und Energie. Hier setzt schon die neue Theorie des radioaktiven Zerfalls ein. Das Kernfeld in unmittelbarer Nähe des Kerns wird durch eine Kurve der potentiellen Energie beschrieben, die in Kernnähe sehr schnell (mit abnehmender Entfernung) wachsenden Anziehungskräften, in grösserer Entfernung vom Kern den Coulombschen Abstossungskräften entspricht. Die Anwendung der wellenmechanischen Berechnungen für ein solches Kernfeld führt zu einer Deutung des radioaktiven α-Zerfalls, vor allem der Geiger-Nuttallschen Beziehung, ferner zur Bestimmung der Kernradien usw.

Im dritten Kapitel wird eine Darlegung der experimentellen Ergebnisse über γ-Strahllinien, ihren möglichen Zusammenhang mit der Feinstruktur der α-Strahlen bzw. mit α-Strahlen übernormaler Reichweite gegeben, ferner die Theorie entwickelt für die Wahrscheinlichkeit von Strahlungsübergängen im Kern, für die Absorption der γ-Strahlen in der Elektronenhülle des eigenen Atoms usw.

Das vierte und letzte Kapitel behandelt die Theorie der künstlichen Anregung und Umwandlung von Atomkernen und zeigt, inwieweit die theoretischen Folgerungen mit den Experimenten im Einklang stehen.

Das Buch bringt für den an dem Gebiet Interessierten eine Fülle von Anregungen und stellt ihm die bisher nur in vielen Einzelarbeiten zugänglich gewesenen theoretischen Untersuchungen in einer klaren Zusammenfassung zur Verfügung. Gerade aber, weil dieses Buch ein sehr erwünschtes und wertvolles Hilfsmittel für den auf dem Gebiet der Kernphysik Arbeitenden darstellt, kann nicht unerwähnt bleiben, dass die Zahlenangaben teils infolge Druckfehlern, teils infolge nicht erkennbarer Gründe, weit über die Unsicherheitsrelation hinaus unsicher sind. So ist z. B. 1 Erg = 0·6 · 10^{21} Voltelektron angegeben, oder die grösste, beim UX_2 nachgewiesene β-Strahlenenergie mit 620000 Volt angeführt, während der wirkliche Wert 1·3 · 10^6 Volt beträgt. Im γ-Spektrum des $Th\,C''$ ist eine Linie von 163000 Volt verzeichnet, für die, soviel der Verfasser weiss, überhaupt keine experimentelle Unterlage vorhanden ist, und ähnliches mehr. Auch in den theoretischen Formeln finden sich vereinzelte Rechenfehler.

Von diesen kleinen Mängeln, die bei einer Neuauflage leicht vermieden werden können, abgesehen, stellt das Buch eine sehr wertvolle Ausfüllung einer bisher bestehenden Lücke in der physikalischen Literatur dar, die von allen Interessierten mit grossem Dank begrüsst werden wird. *L. Meitner.*

Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung, von A. E. van Arkel und J. H. de Boer. Deutsche, von den Verfassern autorisierte Ausgabe von Li Klemm und Wilhelm Klemm. Mit einem Geleitwort von Wilhelm Biltz. XX und 320 Seiten mit 71 Figuren im Text. Gr.-8°. S. Hirzel, Leipzig 1931. Preis brosch. M. 15.—, Leinen M. 17.—.

Vorliegendes Buch erscheint in einer Zeit, in welcher die elektrostatischen Deutungen der chemischen Vorgänge ausser Mode kommen. „Und doch ist vielleicht gerade jetzt der geeignete Zeitpunkt; denn einmal ist die quantenmechanische Behandlung der chemischen Bindung noch durchaus in den Anfängen. Sie benötigt einen umfangreichen mathematischen Apparat und ist zudem zur Zeit nur in ganz wenigen Fällen wirklich rechnerisch durchführbar. Die klassisch-elektrostatische Betrachtungsweise andererseits, die mit viel einfacheren Mitteln durchführbar ist und in keiner Weise mit der Quantenmechanik im Widerspruch steht, sondern nur eine erste Näherung darstellt, ist zu einem gewissen Abschluss gekommen; es ist nicht zu erwarten, dass sich auf dieser Grundlage noch grundsätzliche neue Erkenntnisse ergeben. Es lohnt daher, einmal die Bilanz dessen zu ziehen, was bisher erreicht ist.“ (Aus dem Vorwort auf S. VIII.)

Die hier abgelegte Bilanz zeigt, wie aufklärend und fruchtbar der Griff von Kossel gewesen ist, als er seinerzeit die einfachen elektrostatischen Betrachtungen in die Chemie neu einführte. Es werden in einzelnen Kapiteln der Reihe nach behandelt: Ionentypen, Moleküle und Kristalle, Bindungsenergie, Polarisation, Molekülmodelle, Polarisation und Kristallstruktur, Flüchtigkeit, Komplexverbindungen, Hydratation und Löslichkeit, Adsorptionserscheinungen und Kristallwachstum, Ionenbindung und Atombindung.

Auch für den, der das Buch nicht im Zusammenhang liest, ist es als Nachschlagewerk wertvoll durch die grosse Zahl übersichtlich zusammengestellter Tabellen. Wie es bei der Bearbeitung eines so umfangreichen Gebiets, das unmöglich in allen Teilen mit gleicher Gründlichkeit von den Verfassern beherrscht werden kann, verständlich erscheint, sind aber nicht alle Kapitel mit der gleichen Kritik behandelt worden. Dies mag zum Teil damit zusammenhängen, dass es den Verfassern nicht überall gelungen ist, in ihrer Darstellung den historischen Entwicklungsgang gegenüber der schliesslich erreichten Einsicht in den Sachverhalt hinreichend zurücktreten zu lassen. Dem Referenten ist dies besonders aufgefallen im Kapitel, welches den Adsorptionserscheinungen und dem Kristallwachstum gewidmet ist. So findet man gelegentlich Ansichten nebeneinander, welche letzten Endes unverträglich bleiben.

So hoch die Nützlichkeit rückblickender Monographien — besonders am Ende einer historischen Periode — eingeschätzt werden muss, so kann der auf einem Spezialgebiet tätige Fachgenosse sich doch von der Lektüre der Quellen nicht entbunden fühlen.

Diese im Wesen der Monographien liegenden Mängel können aber den Gesamteindruck des durchaus schönen Buches nicht beeinträchtigen. Es sei allen Chemikern und Physikern, denen die Erkenntnis der molekularen Welt am Herzen liegt, wärmstens empfohlen. *I. N. Stranski.*

Erhärtung und Korrosion der Zemente, von K. E. Dorsch. 120 Seiten mit 76 Figuren im Text. Julius Springer, Berlin 1932. Preis brosch. M. 13.50.

Die Schrift enthält zwei Arbeiten, die in den heutigen Stand der Zementchemie einführen sollen und die Probleme zu zeigen bestimmt sind, an denen sie arbeitet. Die erste Abhandlung umfasst Untersuchungen über das Abbinden und Erhärten des Zements, und beschäftigt sich daher zunächst mit der Frage, welches die hauptsächlichsten Hydratationsprodukte der Klinkermineralien sind. Weiterhin werden die Viscositätsänderungen der abbindenden Zemente untersucht, ihre elektrische Leitfähigkeit, die Abbindetemperatur und die Wasserbindung, endlich die Wasserlöslichkeit des Portlandzements. Nicht in allen Punkten kann man mit dem Standpunkt des Autors einverstanden sein, wenn er z. B. bei der Herstellung seiner Ausgangsprodukte ($3\,CaO.SiO_2$ und $3\,CaO.Al_2O_3$) die Homogenität seiner Produkte als gegeben betrachtet, von „Tricalciumorthosilicat" spricht, oder S. 9 und 10 eine breite, aber leider nicht klare phasentheoretische Überlegung auf Grund der Arbeiten von Erculisse anstellt. Seine Beobachtungen über die Abbindeerscheinungen von Gemischen von Tonerde- und Portlandzementen lassen sich nicht ohne weiteres mit den Ergebnissen der älteren Arbeiten von Dyckerhoff und der neueren von Schwiete über den gleichen Gegenstand vereinbaren. Nicht gelungen erscheint uns auch die Beweisführung (S. 20), dass in Schnellbindern Monocalciumaluminat enthalten sein müsse; der Versuch, dies aus dem Zustandsdiagramm zu deuten, ist entschieden bedenklich. Die Ausarbeitung einer viscosimetrischen Methode, um den Verlauf des Abbindens verfolgen zu können, wäre gewiss sehr zu begrüssen; trotzdem erscheint uns die von Dorsch entwickelte „Tauchfiltermethode" kaum einen erheblichen Vorteil zu bringen, jedenfalls keine überzeugende Parallele zu der wirklichen Viscositätsänderung.

Im zweiten, noch breiter angelegten Teil der Schrift gibt Dorsch Untersuchungen über das Verhalten von Zementen gegenüber aggressiven Lösungen. Es ist hier eine Fülle von Material an Zugfestigkeitskörpern gegeben, die in verschiedenartige aggressive Salzlösungen gelagert wurden und deren Veränderungen und Festigkeitsabnahme aufgezeichnet sind. Derartige Untersuchungen sind in grosser Zahl bereits in der Zementliteratur der letzten Jahrzehnte enthalten, jedenfalls sind die von Dorsch gegebenen Beobachtungen grösstenteils wohl nicht neuartig. Er arbeitet auch nur mit gewichtsprozentisch gleichartig zusammengesetzten Lösungen, nicht mit solchen bestimmter gleicher Normalität, obschon ihm die Einflüsse bestimmter Ionen auf den Bestand der Zementkörper bekannt und wesentlich erscheinen. Zahlreiche photographische Aufnahmen illustrieren diesen Teil der Arbeit, der durch detaillierte Schilderung der Veränderungen der Körper allzu breit ausfallen musste. Wenig erfreulich sind die S. 76ff. gebrauchten Bezeichnungen „Calciumsulfoaluminat" oder gar „Calcium-Aluminiumsulfat" für die bekannten Calciumaluminatsulfate. Unklare Bilder wie Fig. 63 und 64 bieten zu wenig. Eine wirklich wertvolle Zusammenstellung der einschlägigen Literatur im Anhang zum zweiten Teil darf aber Anerkennung finden, obwohl wir manche gute einschlägige Arbeit der deutschen Zementliteratur vermissen.

Das Buch ist in der vorliegenden Form zweifellos keine ganz glückliche Erscheinung; als Sammlung einiger Abhandlungen, die kürzer in Zeitschriften hätten veröffentlicht werden können, ist es in Buchform mit dem ihm gegebenen Titel zu anspruchsvoll. Es gibt jedenfalls zu wenig den Stand der heutigen Zementchemie und deren Probleme wieder, von denen der Verfasser nur wenige spezielle herausgegriffen hat. In bezug auf die Ausstattung gebührt dem Verlag volle Anerkennung.

W. Eitel.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.